Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos

Luiz Alberto Terrabuio

Investigação dos multipolos atômicos da
Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
no estudo de propriedades moleculares

São Carlos/2013

Luiz Alberto Terrabuio

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

**Investigação dos multipolos atômicos da
Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
no estudo de propriedades moleculares**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos, da Universidade de São
Paulo como, requisito para
obtenção do título de Mestre em
Ciência - Química

Área de concentração: Físico - Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Luiz Haiduke

São Carlos

2013

Dedicatória

“Dedico essa monografia aos meus pais, meu irmão e a todos os amigos visíveis e invisíveis que me intuem e me influenciam a tomar sempre as mais acertadas decisões”.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Roberto Luiz Andrade Haiduke pelo total apoio, confiança, paciência e dedicação desde o início da minha iniciação científica.

Aos meus amigos de trabalho, prefiro não cita-los para não se esquecer de algum deles, que compartilham comigo horas e horas agradáveis trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos por me fornecer a infraestrutura necessária para a realização desse trabalho

As agencias de fomento: CNPQ e FAPESP. Ao CNPQ que forneceu a bolsa nos primeiros seis meses que me auxiliaram nas primeiras etapas do projeto e a FAPESP que forneceu o auxilio no último um ano e meio que por seu intermédio pude apresentar meu trabalho e participar dos principais de eventos científicos na minha área dentro e fora do país.

Resumo

TERRABUIO, L. A. **Investigação dos multipolos atômicos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas no estudo de propriedades moleculares**. 2012. Xx f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

As cargas, dipolos, quadrupolos e multipolos atômicos de maior ordem, bem como suas derivadas, permitem um maior entendimento de diversas propriedades elétricas em sistemas moleculares, como momentos de dipolo, derivadas do momento dipolar, intensidades de infravermelho e potenciais eletrostáticos, além de forças eletrostáticas. Os multipolos aqui estudados foram aqueles advindos da Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) e, em certos casos, foram comparados com resultados do formalismo CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method). As investigações desse projeto foram divididas em duas etapas distintas, sendo que a primeira focou no desempenho dos multipolos atômicos na descrição dos potenciais eletrostáticos quando da interação de uma carga pontual carregada positivamente com uma molécula. Algumas simples moléculas diatômicas (F_2 , Cl_2 , BF , AlF , BeO , MgO , LiH e $NaCl$) e outras mais complexas (H_2O , H_2CO , NH_3 , PH_3 , BF_3 e CO_2) foram consideradas nesta etapa, sendo que os cálculos foram feitos com B3LYP/6-311G(3d,3p). Já, na segunda etapa, estudou-se o modelo carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo (CCFDF, do inglês “charge – charge flux – dipole flux”) na investigação e interpretação das intensidades fundamentais de infravermelho em modos de vibração molecular. Nessa etapa optou-se pelo estudo de sistemas que apresentavam ligações de hidrogênio, como homodímeros (H_2O-H_2O , $HF-HF$, $HCl-HCl$, $HCN-HCN$, $HNC-HNC$ e NH_3-NH_3) e heterodímeros ($HF-HCN$, $HCl-HF$ e $HF-H_2O$). Os cálculos destes sistemas foram realizados com CCSD/cc-pVQZ-mod. Os resultados sugerem que os multipolos QTAIM são melhores que as cargas CHELPG, na maioria dos casos, para descrição dos potenciais eletrostáticos em sistemas próton - molécula. Por sua vez, o modelo CCFDF/QTAIM consegue reproduzir as intensidades de infravermelho em dímeros que apresentam ligações de hidrogênio. Finalmente, o aumento de intensidade do estiramento X-H do monômero doador, em dímeros lineares, é explicado pela variação da contribuição de fluxo de carga durante a dimerização.

Palavras chave: QTAIM, CFCFD, potenciais eletrostáticos, polarização, intensidades de infravermelho.

Abstract

TERRABUIO, L. A. **Investigation of atomic multipoles from Quantum Theory of Atoms in molecules in study of molecular properties** 2012. Xx f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

The charges, dipoles, quadrupoles and high order terms, along with their derivatives, allow a better understanding of electric properties. We can cite dipole moments, dipole moment derivatives, infrared intensities, electrostatic potentials and electrostatic forces. The multipoles treated here are obtained from the Quantum Theory of Atoms in molecules (QTAIM) and they are compared with CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method) results. The investigations of this project can be divided in two distinct parts and the first one focuses in the performance of atomic multipoles in the description of electrostatic potentials when one positive particle interacts with molecules. Some simple diatomic (F_2 , Cl_2 , BF, AlF, BeO, MgO, LiH and NaCl) and polyatomic molecules (H_2O , H_2CO , NH_3 , PH_3 , BF_3 and CO_2) were considered in this investigation and the calculations were carried out at the B3LYP/6-311G(3d,3p) level. The second part of this dissertation was a study of infrared intensities in vibrational modes by means of the charge-charge flux –dipole flux model. The systems treated now are dimers with hydrogen bonds such as homodimers (H_2O-H_2O , HF-HF, HCl-HCl, HCN-HCN, HNC-HNC and NH_3-NH_3) and heterodimers (HF-HCN, HCl-HF and HF- H_2O). The calculations of these systems were carried out at the CCSD/cc-pVQZ-mod level. The results suggest that QTAIM multipoles are better in describing electrostatic potentials in almost all proton-molecule arrangements than CHELPG charges. The charge-charge flux –dipole flux model can reproduce infrared intensities of dimer with hydrogen bonds. Finally, the increase in intensities of X-H stretching modes associated to the donor monomer in linear dimers is explained by changes in charge flux contributions during dimerization.

Keywords: QTAIM, CCFDF, electrostatic potential, polarization, infrared intensities

Lista de ilustrações

Figura 1 - Mapa do campo vetor gradiente da densidade eletrônica no plano da molécula de etileno.....	19
Figura 2 - Representação da superfície espacial da molécula de LiH segundo QTAIM.....	19
Figura 3 - Orientação das moléculas poliatômicas tratadas nesta primeira parte do trabalho.....	24
Figura 4 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para F ₂ . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo cartesiano z com as distâncias em respeito a um átomo de flúor(F1).....	29
Figura 5 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para Cl ₂ . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo cartesiano z com as distâncias em respeito a um átomo de cloro (Cl1).....	30
Figura 6 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para BF. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de flúor e as outras três restantes ao átomo de boro.....	32
Figura 7 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para AlF. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores, vistas distintamente em maiores distâncias, se referem à aproximação ao átomo de alumínio e as outras remanescentes se referem à aproximação ao flúor.....	33
Figura 8 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para BeO. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). Potencias positivos se referem à aproximação ao berílio, enquanto os potenciais negativos se referem à aproximação ao oxigênio.....	34
Figura 9 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para MgO. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de magnésio e as outras três restantes ao átomo de oxigênio.....	35
Figura 10 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para LiH.	

Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de lítio e as outras três restantes ao átomo de hidrogênio.....36

Figura 11 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para NaCl.

Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de sódio e as outras três restantes ao átomo de cloro.....37

Figura 12 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para H₂O. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C₂ de simetria.....37

Figura 13 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para H₂CO. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C₂ de simetria.....38

Figura 14 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para NH₃. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo do C₃ de simetria.....38

Figura 15 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para PH₃. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C₃ de simetria.....39

Figura 16 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para BF₃. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C₃ de simetria.....40

Figura 17 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para CO₂. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três curvas superiores se referem à aproximação perpendicular ao carbono enquanto que as três linhas mais abaixo se referem à aproximação paralela ao oxigênio (O₁).....41

Figura 18 - Estruturas otimizadas dos homodímeros tratados aqui A – Dímero da molécula de água, B – Dímero da molécula de ácido fluorídrico, C – Dímero do ácido

clorídrico, D – Dímero da amônia, E- Dímero do ácido cianídrico e F – Dímero do ácido isocianídrico.....	52
Figura 19 - Estruturas otimizadas dos heterodímeros estudados.....	59
Figura 20 - Momento de dipolo versus energia de dimerização dos dímeros tratados.....	68
Figura 21 - Distância de ligação H...Y versus energia de dimerização.....	69

Lista de tabelas

Tabela 1 - Distâncias de ligação e dipolos moleculares para os sistemas estudados.....	25
Tabela 2 - Multipolos atômicos no equilíbrio no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) em unidades atômicas.....	26
Tabela 3 - Contribuições relativas advindas dos multipolos QTAIM aos potenciais eletrostáticos na menor e maior distância próton - molécula.....	31
Tabela 4 - Variações dos multipolos atômicos obtidas no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) para moléculas diatômicas induzidas pelo próton a 3Å em unidades atômicas.....	42
Tabela 5 - Variações dos multipolos atômicos obtidas no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) para moléculas poliatômicas induzidas pelo próton a 3Å, em unidades atômicas.....	43
Tabela 6 - Ajustes das diferenças dos potenciais eletrostáticos com e sem polarização em função das distâncias próton - molécula, elevada a diferentes potências de r.....	44
Tabela 7 - Parâmetros das regressões lineares obtidas entre o dos efeitos da polarização dos potenciais eletrostáticos advindos das quantidades QTAIM contra r^{-4}	45
Tabela 8 - Distâncias e ângulos de ligação para os monômeros estudados com a base completa e modificada.....	47
Tabela 9 - Dipolos moleculares para os monômeros estudados dados em Debye.....	47
Tabela 10 - Comparação das frequências harmônicas de vibração para os monômeros estudados.....	48
Tabela 11 - Comparação dos valores das intensidades fundamentais de infravermelho calculados via método/função de base com os valores advindos do modelo QTAIM/CFCFD dos monômeros estudados e com os valores das intensidades experimentais disponíveis.....	49
Tabela 12 - Valores das cargas atômicas para os monômeros estudados.....	50
Tabela 13 - Componente p_{zz} da matriz do tensor polar dos monômeros estudados.....	51
Tabela 14 - Valores das distâncias de ligação dos homodímeros investigados.....	53
Tabela 15 - Comparação dos valores dos ângulos de ligação dos homodímeros estudados com dados disponíveis na literatura.....	53
Tabela 16 - Dipolos moleculares para os homodímeros estudados dados em Debye.....	54

Tabela 17 - Comparação das frequências harmônicas de vibração para os homodímeros estudados.....	54
Tabela 18 - Comparação dos valores das intensidades fundamentais de infravermelho calculados via método/função de base com os valores advindos do modelo QTAIM/CFCFD dos homodímeros estudados e com os valores das intensidades experimentais disponíveis.....	57
Tabelas 19 - Componentes p_{zz} da matriz do tensor polar dos homodímeros estudados.....	58
Tabela 20 - Comparação dos valores das distâncias e do ângulo de ligação dos heterodímeros estudados com dados experimentais disponíveis na literatura.....	60
Tabela 21 - Dipolos moleculares para os heterodímeros estudados dados em Debye.....	60
Tabela 22 - Comparação das frequências harmônicas de vibração para os heterodímeros estudados.....	61
Tabela 23 - Comparação dos valores das intensidades fundamentais de infravermelho calculados via método/função de base com os valores advindos do modelo QTAIM/CFCFD dos heterodímeros estudados.....	62
Tabela 24 - Componente p_{zz} da matriz do tensor polar dos heterodímeros estudados.....	63
Tabela 25 - Variações das distâncias e ângulos de ligação na formação dos dímeros investigados.....	64
Tabela 26 - Cargas atômicas e suas variações na formação dos dímeros para os formalismos QTAIM e CHELPG.....	64
Tabela 27 - Variações das componentes p_{zz} da matriz do tensor polar para os homodímeros.....	67
Tabela 28 - Energia de dimerização das moléculas estudadas calculadas com CCSD/cc-pVQZ-mod.....	68

Lista de abreviaturas e siglas

CHELPG - Cargas obtidas através do ajuste de potenciais eletrostáticos em uma rede de pontos ao redor da molécula

GAPT - Cargas derivadas do formalismo do tensor polar atômico generalizado

TPA - Tensor Polar Atômico

QTAIM - Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

CCFDF - Modelo Carga - Fluxo de Carga - Fluxo de Dipolo (do inglês “Charge – Charge Flux – Dipole Flux”)

u.a. - Unidade atômica

DFT - Teoria do funcional de densidade (do inglês “Density Functional Theory”)

CCSD - Teoria dos pares acoplados com excitações simples e duplas (do inglês “Coupled Cluster Theory with Single and Double excitations”)

B3LYP – Funcional híbrido de troca e de correlação de três parâmetros

MP_n - Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de ordem n

Lista de símbolos

V_p – potencial eletrostático no ponto p

q_i – carga do átomo i

r_{ip} – distância entre o átomo i e o próton

$\vec{r}_{ip}$ - vetor unitário apontado do átomo i ao próton

$\vec{m}_i$ - vetor do momento de dipolo atômico

Θ_i - matriz com traço nulo de quadrupolo do átomo i

$\vec{n}(r)$ - vetor normal à superfície de fluxo zero

$\nabla\rho(r)$ - vetor gradiente da densidade eletrônica no ponto r

Z_i - número atômico do átomo i

$\rho(r)$ - densidade eletrônica no ponto r

$\rho(r)d\tau$ - elemento infinitesimal de carga ao redor do ponto r

P_{zz}^a – elemento zz do tensor polar atômico do átomo a

N_A – número de Avogrado

c - velocidade da luz

A_i – intensidade de infravermelho da banda i

$\vec{\mu}$ - vetor do momento de dipolo molecular

Q_i - coordenada normal associada ao modo i

ϵ_0 – permissividade do vácuo

α – polarizabilidade

Sumário

1 Introdução.....	13
1.1 Interações entre partícula carregada e moléculas.....	14
1.2 Estudo do modelo QTAIM/CFCDF.....	15
2 Objetivos.....	17
3 Detalhes computacionais e metodologia.....	18
3.1 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas.....	18
3.2 CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method).....	20
3.3 Formalismo do modelo carga-fluxo de carga – fluxo de dipolo.....	21
4. Resultados e Discussão.....	24
4.1 Interações entre partícula carregada e moléculas.....	24
4.1.1 Desempenho dos formalismos QTAIM e CHELPG nos cálculos dos dipolos moleculares.....	24
4.1.2 Cálculo dos potenciais eletrostáticos experimentados pelo próton em sistema próton - molécula.....	28
4.1.3 Efeitos da polarização induzida pelo próton nos multipolos atômicos.....	41
4.2 Interações entre moléculas.....	46
4.2.1 Cálculo para os monômeros.....	46
4.2.2 Cálculo para os homodímeros.....	51
4.2.3 Cálculo para os heterodímeros.....	59
4.3 Alterações nas propriedades moleculares na formação dos dímeros.....	63
5 Conclusões.....	70
5.1 Interações entre molécula e partícula carregada.....	70
5.2 Interações entre moléculas para a formação de dímeros.....	70
Referências Bibliográficas.....	72

1 Introdução

Dentre os diversos formalismos existentes para se dividir a carga eletrônica de um sistema molecular entre os seus átomos podemos citar, como um dos mais populares, o método de Mulliken,^{[1], [2]} que se baseia na análise dos coeficientes do conjunto de funções de base durante expansão dos orbitais moleculares. Esse método, apesar de ser rápido e simples, tem o inconveniente de que as cargas de Mulliken tem grande dependência com as funções de base, além de que os valores de carga encontrados não apresentam um padrão de convergência de acordo com o aumento desses conjuntos.^[3] Outro problema identificado nesse método é que se usa um fator arbitrário que divide igualmente as populações de sobreposição entre os átomos, não se levando em consideração características físicas como a diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados. Outro formalismo de carga muito empregado na modelagem de fases condensadas é o CHELPG,^[4] que se baseia na utilização do potencial eletrostático em pontos selecionados ao redor da molécula em um procedimento de ajuste de mínimos quadrados. Esse método falha na maneira da escolha desses pontos ao redor da molécula, que acarreta variância rotacional dos valores de carga obtidos e inconsistências com a simetria molecular. Além disso, CHELPG têm problemas no ajuste de carga dos átomos internos em sistemas moleculares extensos, que não tomados em conta corretamente no processo de ajuste uma vez que tais átomos contribuem muito pouco para o potencial eletrostático nas regiões mais exteriores de tais sistemas. Outra alternativa a esse formalismo é dada pelas cargas GAPT,^[5] que são quantidades intimamente ligadas às intensidades de infravermelho, associadas à variação do momento de dipolo molecular durante deslocamento dos átomos no sistema. Porém, um problema intrínseco destas cargas reside no fato de o movimento vibratório molecular causar variações nos valores das cargas (fluxos de carga) e mudanças na polarização dos átomos constituintes (fluxos de dipolo atômico), que estão misturados aos valores das cargas estáticas no formalismo GAPT. Por fim, existem outros formalismos que particionam a densidade eletrônica por intermédio de algum critério, como a Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) idealizada por Bader.^{[6], [7]} QTAIM divide a região eletrônica

pertencente a cada átomo por meio de uma análise topológica da densidade eletrônica, procurando por superfícies de fluxo zero. Este formalismo tem se mostrado eficiente na descrição de propriedades elétricas como momento de dipolo e suas derivadas em diversos sistemas. ^{[8], [9]} Porém, como todos os outros formalismos, QTAIM também apresenta desvantagens como o alto custo computacional e dificuldades para determinar as superfícies de fluxo zero em alguns sistemas.

Dentre todos os formalismos aqui expostos, o modelo QTAIM se mostra mais preciso e robusto para os cálculos de propriedades elétricas e, especialmente, na descrição de momento de dipolo e de suas derivadas, e, por esse motivo, é que esse modelo foi escolhido nestes estudos. O formalismo CHELPG também foi usado para se fazer comparações frente ao modelo de Bader no tratamento de potenciais eletrostáticos. Esse trabalho pode ser dividido em duas etapas distintas, mas que estão interligadas. A primeira trata do desempenho do formalismo QTAIM frente ao CHELPG na descrição da interação eletrostática entre uma partícula carregada e uma molécula. Por sua vez, a segunda etapa utiliza o modelo CCFDF/QTAIM no estudo e interpretação das componentes do tensor polar e das intensidades de infravermelho quando da interação entre molécula-molécula, ou seja, na formação de dímeros mantidos por ligações fracas. Neste trabalho são abordadas as ligações de hidrogênio.

1.1 Interações entre partícula carregada e moléculas

Muitos estudos indicam que as contribuições eletrostáticas são predominantes na descrição das interações entre moléculas polares em dímeros. Recentemente, tem se usado os multipolos QTAIM para reproduzir essa interação. ^[10]

Com o formalismo QTAIM é possível expandir o termo que descreve as interações eletrostáticas entre átomos não ligados em uma série, onde cada termo leva em consideração a contribuição de um tipo de multipolo atômico. Os termos de maior ordem dessa expansão permitem que a anisotropia atômica em ambiente molecular possa ser mais bem representada. Assim, esse estudo

realizado é importante, pois a modificação na nuvem eletrônica de uma molécula quando da aproximação de partículas carregadas ou de outras moléculas, fenômeno conhecido como polarização, é de extrema relevância na descrição de interações eletrostáticas por campos de força. Rodrigues *et al.* ^[11] realizaram cálculos de potenciais eletrostáticos na posição ocupada por um próton quando da sua interação com um pequeno e seletivo grupo de moléculas, reforçando a viabilidade dessa expansão multipolar em casos onde a polarização é determinante. Assim, pretende-se avançar utilizando o modelo QTAIM para o estudo da polarização induzida quando da aproximação de uma partícula carregada e uma molécula, bem como investigar a resposta dos multipolos atômicos desta molécula a tal perturbação.

Para se realizar os cálculos dos potenciais eletrostáticos na posição onde os prótons são colocados (V_p), é utilizada a seguinte expressão, ^{[12], [13]}

$$V_p = \sum \frac{q_i}{r_{ip}} + \sum \frac{(\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ip})}{r_{ip}^2} + \sum \frac{(\vec{r}_{ip} \cdot \Theta_i \cdot \vec{r}_{ip})}{2r_{ip}^3} , \quad (1)$$

onde q_i é a carga do átomo i , r_{ip} é a distância entre o átomo i e o próton, $\vec{r}_{ip}$ é um vetor unitário que aponta do átomo i ao próton, $\vec{m}_i$ é o vetor do momento de dipolo atômico e Θ_i é a matriz com traço nulo de quadrupolo atômico. Percebe-se que essa expressão é truncada até o quadrupolo atômico. Além disto, apenas a primeira parcela é considerada para os cálculos dos potenciais eletrostáticos pelo formalismo CHELPG.

Os potenciais eletrostáticos foram analisados variando a distância do próton à molécula (3 a 8 Å) e essas partículas foram colocadas em pontos dispostos ao longo do eixo da ligação para o caso das moléculas diatômicas. Em moléculas poliatômicas, o próton foi colocado no eixo de simetria de maior ordem. Finalmente, para a molécula de CO₂, o próton foi colocado ao longo de duas direções distintas, ao longo do eixo de ligação e perpendicular ao eixo (interagindo diretamente com o átomo de carbono).

1.2 O modelo CCFDF/QTAIM

O modelo carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo tem sido largamente empregado para descrever e interpretar as componentes do tensor polar e as

intensidades de infravermelho em uma vibração molecular. Esse modelo foi proposto em 2005 por Haiduke e Bruns,^[8] num trabalho onde a equação QTAIM que descreve os dipolos moleculares via cargas e dipolo atômico é derivada, e, a partir de tal derivada, os autores realizaram cálculos para algumas moléculas diatômicas e poliatômicas simples. Dai em diante, vários trabalhos têm sido realizados com o fim de validar o modelo e analisar as intensidades de infravermelho de sistemas mais complexos. Por exemplo, em 2006, da Silva Júnior *et al.*^[9] aplicaram tal proposta aos fluoroclorometanos. Já Faria *et al.*^[14] focaram em moléculas do tipo X_2CY ($X = H, F, Cl$; $Y = O$ e S), nas quais pode-se estudar o efeito dos substituintes nos valores das contribuições do tensor polar. Em 2008, Ferreira Gomes *et al.*^[15] utilizaram o formalismo CHELPG em uma partição semelhante para a obtenção das contribuições do tensor polar, concluindo que o modelo CCFDF/CHELPG apresenta valores não compatíveis com os esperados a partir de conceitos físicos simples. A molécula de benzeno e de hexafluorbenzeno também foram alvo do modelo CCFDF/QTAIM,^[16] que se mostrou uma ferramenta útil nas análises das alterações da distribuição de carga eletrônica durante vibrações moleculares, em termos de conceitos clássicos como o de valência. Em 2010, Bruns e colaboradores^[17] realizaram os cálculos QTAIM/CCFDF a partir de um nível de teoria mais avançado para tratamento de correlação eletrônica. Neste trabalho, os autores utilizaram a teoria dos pares acoplados (CC - Coupled Cluster Theory) ao invés dos cálculos baseados em Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP_n), que foram bastante empregados em trabalhos antecessores. Um ultimo passo nesse tipo de análise foi dado por Vichiatti e Haiduke,^[18] que investigaram as intensidades de infravermelho para uma série de cianopoliinos (HC_nN ($n = 1, 3, \dots, 17$), dos quais alguns já foram observados em meio interestelar. Nosso intento é avançar na aplicação do modelo CCFDF/QTAIM para um grupo particular de dímeros, que apresentam ligações de hidrogênio, utilizando um método de cálculo que inclui correlação eletrônica em alto nível (CCSD) e um conjunto de funções de base bastante extenso, do tipo quadruple-zeta (cc-pVQZ modificada) que é baseado na retirada das funções de maiores momentos angulares de todos os átomos constituintes, por exemplo para o átomo de hidrogênio retira-se a função do tipo f, e para os demais átomos de maior massa molar retira-se a função do tipo g.

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

1) Avaliar o desempenho do formalismo QTAIM frente ao CHELPG na descrição de potenciais eletrostáticos em sistemas próton/molécula. Nessa etapa é importante observar a convergência dos multipolos QTAIM em relação a esta propriedade elétrica. O conjunto de moléculas selecionadas para esse estudo foi: F_2 , Cl_2 , BF , AlF , BeO , MgO , LiH , $NaCl$, H_2O , H_2CO , NH_3 , PH_3 , BF_3 e CO_2 .

2) Investigar a polarização induzida na presença do próton sobre os multipolos QTAIM de uma dada molécula e sobre os potenciais eletrostáticos calculados e encontrar relações simples para modelar tal polarização. Esse efeito é importante para o desenvolvimento dos campos de força mais precisos.

3) Utilizar o modelo CCFDF/QTAIM no estudo das derivadas do momento de dipolo e nas intensidades fundamentais de infravermelho em dímeros mantidos por ligações de hidrogênio. Para essa etapa escolheu-se os seguintes dímeros: H_2O-H_2O , $HF-HF$, $HCl-HCl$, $HCN-HCN$, $HNC-HNC$, NH_3-NH_3 , $HF-HCN$, $HCl-HF$ e $HF-H_2O$. Essa escolha foi baseada na existência de resultados experimentais na literatura para comparação.

3 Detalhes computacionais e metodologia

Os cálculos deste trabalho foram realizados com métodos/programas desenvolvidos para o estudo da estrutura eletrônica. Foram utilizados métodos que consideram correlação eletrônica tais como Teoria dos Pares Acoplados com excitações simples e duplas (CCSD) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT), sendo que a escolha do método e função de base aplicados em cada caso dependeu do tamanho do sistema em estudo e da propriedade investigada. O programa Gaussian 03^[19] foi largamente utilizado para os cálculos desta dissertação.

3.1 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) nos dá uma forma inequívoca de se dividir a densidade eletrônica de uma molécula em regiões atribuídas aos átomos. No formalismo QTAIM procura-se superfícies interatômicas que satisfazem uma condição singular,^{[6], [7]}

$$\vec{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \rho(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (2)$$

onde $\vec{n}(\vec{r})$ é o vetor normal à superfície procurada e $\nabla(\vec{r})$ é o vetor gradiente da densidade eletrônica, para todos os pontos $\vec{r}$ da superfície. Esta superfície interatômica, chamada de superfície de fluxo zero, não é cruzada por caminhos gradiente, linhas que seguem a trajetória ditada pelos vetores gradiente de densidade eletrônica a partir de um ponto. Através da eq. 2 pode-se afirmar que tais caminhos gradiente se tornam paralelos à superfície de fluxo zero.

A Figura 1 demonstra os caminhos gradientes e as superfícies de fluxo zero no plano da molécula de eteno^[20].

Figura 1 - Mapa do campo vetor gradiente da densidade eletrônica no plano da molécula de eteno. ^[20]

Fonte: http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_1.html

Já, o limite externo dos átomos em uma molécula é dado por uma superfície de densidade eletrônica de valor baixo e constante (0,001 u.a.). Esse valor é usado para garantir que praticamente toda a carga eletrônica esteja inserida nessa região. Com essas superfícies é possível que se calcule os volumes atômicos e moleculares. A Figura 2 representa a visão espacial dos átomos definidos segundo o formalismo QTAIM na molécula de LiH. ^[21]

Figura 2 - Representação da superfície espacial da molécula de LiH segundo QTAIM ^[21]

Fonte: http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_3.html

Uma das características mais importantes no modelo de Bader é que as propriedades moleculares podem ser calculadas através do somatório das propriedades atômicas. ^[22] Dentre estas, uma importante propriedade é a carga atômica, que é dada pela seguinte expressão:

$$q_i = e \left(Z_i - \int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau \right) , \quad (3)$$

na qual e é a carga do elétron, Z_i é o número atômico, $\rho(\vec{r})$ a densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$ e a integral é calculada em todo o espaço Ω pertencente ao átomo i .

Os multipolos atômicos de maior ordem também podem ser obtidos pelo formalismo QTAIM como, por exemplo, o vetor do momento de dipolo atômico ($\vec{m}_i$),

$$\vec{m}_i = -e \int_{\Omega} \vec{r}_{\Omega} \rho(\vec{r}) d\tau , \quad (4)$$

sendo $\vec{r}_{\Omega}$ um vetor com origem no núcleo do átomo i .

Para o cálculo do momento de dipolo molecular ^[22], ^[23] é necessário que se incluam os dipolos atômicos, ou seja, para o componente z :

$$\mu_z = \sum_i q_i z_i + \sum_i m_{z,i} , \quad (5)$$

onde a primeira parcela se refere à contribuição da carga do átomo i e a segunda se refere à contribuição dos dipolos atômicos.

Ainda é importante que se coloque o quadrupolo atômico, que nos dá uma outra medida de esfericidade de um átomo em uma molécula. Quando o quadrupolo é nulo, o átomo tem simetria perfeitamente esférica. Assim, para o elemento zz ,

$$Q_{zz}(\Omega) = -e \int_{\Omega} (3z_{\Omega}^2 - r_{\Omega}^2) \rho(r) d\tau . \quad (6)$$

3.2 CHELPG (CHarges from Electrostatic Potentials using a Grid based method)

Um dos métodos mais simples e rápidos para o cálculo de cargas atômicas é o método CHELPG. Neste caso, as cargas atômicas são estimadas via um ajuste de mínimos quadrados de valores de potenciais eletrostáticos em pontos ao redor da molécula. Além do CHELPG, existem outros métodos pertencentes a esta categoria como o CHELP e Merz-Kollman, que utilizam

esse princípio, mas diferem na forma em como os pontos são escolhidos ao redor da molécula. [24]

O potencial eletrostático em um ponto $\vec{r}_p$ próximo de uma molécula com N núcleos, $V(\vec{r}_p)$, é dado por:

$$V(\vec{r}_p) = \sum_k^N \frac{Z_k}{|\vec{r}_p - \vec{R}_k|} - \int \frac{\rho(\vec{r})d\tau}{|\vec{r}_p - \vec{r}|}, \quad (7)$$

na qual Z_k é a carga no núcleo k, localizado na posição $\vec{R}_k$, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$ e $\rho(\vec{r})d\tau$ é um elemento infinitesimal de carga neste ponto. O primeiro termo dessa equação 6 corresponde à contribuição dos núcleos para o potencial eletrostático total e o segundo termo representa o potencial de atração entre a distribuição de cargas eletrônicas e uma carga positiva situada em $\vec{r}_p$.

3.3 Formalismo do modelo carga-fluxo de carga – fluxo de dipolo

O modelo carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo (CCFDF) possibilita o cálculo e interpretação das intensidades fundamentais de infravermelho por intermédio da decomposição via derivação da equação que descreve o momento de dipolo molecular (eq. 5),

$$p_{xx}^i = \frac{\partial \mu_x}{\partial x_i} = q_i + \sum_j x_j \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial m_{x,j}}{\partial x_i} \quad e \quad (8)$$

$$p_{yx}^i = \frac{\partial \mu_y}{\partial x_i} = \sum_j y_j \frac{\partial q_j}{\partial x_i} + \sum_j \frac{\partial m_{y,j}}{\partial x_i} \quad (9)$$

Essas equações representam a derivada dos componentes x e y do momento dipolar molecular quando se desloca um átomo genérico i ao longo do eixo x. O lado direito da equação 7 nos mostra três contribuições que são conhecidas como carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo atômico, as quais são quantidades que possuem clara interpretação física.

Generalizando essas equações para todos os componentes do

momento de dipolo molecular e deslocamentos nas três direções do sistema Cartesiano, se obtém o tensor polar atômico, que é representado por uma matriz 3x3. Esse tensor nos dá a informação de como a distribuição de carga eletrônica se altera em relação a uma posição inicial de equilíbrio. Assim,

$$P^i = \begin{pmatrix} \frac{\partial p_x}{\partial x_i} & \frac{\partial p_x}{\partial y_i} & \frac{\partial p_x}{\partial z_i} \\ \frac{\partial p_y}{\partial x_i} & \frac{\partial p_y}{\partial y_i} & \frac{\partial p_y}{\partial z_i} \\ \frac{\partial p_z}{\partial x_i} & \frac{\partial p_z}{\partial y_i} & \frac{\partial p_z}{\partial z_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xx}^{(i)} & p_{xy}^{(i)} & p_{xz}^{(i)} \\ p_{yx}^{(i)} & p_{yy}^{(i)} & p_{yz}^{(i)} \\ p_{zx}^{(i)} & p_{zy}^{(i)} & p_{zz}^{(i)} \end{pmatrix} . \quad (10)$$

Como já foi observado, cada elemento da matriz do tensor polar pode ser decomposto em carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo. Assim o tensor polar atômico decomposto, escrito na forma de matriz, é dado por:

$$P^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} q_{(\alpha)} & 0 & 0 \\ 0 & q_{(\alpha)} & 0 \\ 0 & 0 & q_{(\alpha)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum x_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum y_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \\ \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial x_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial y_\alpha} & \sum z_i \frac{\partial q_i}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sum \frac{\partial m_{x,i}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{x,i}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{x,i}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{y,i}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{y,i}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{y,i}}{\partial z_\alpha} \\ \sum \frac{\partial m_{z,i}}{\partial x_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{z,i}}{\partial y_\alpha} & \sum \frac{\partial m_{z,i}}{\partial z_\alpha} \end{pmatrix} . \quad (11)$$

O tensor polar molecular (P_x) é a justaposição dos tensores polares atômicos ^[25] e contém toda a informação de como a estrutura molecular se comporta durante uma vibração molecular. Pode ser escrito como:

$$P_x = \{P_x^{(1)} P_x^{(2)} P_x^{(3)} ,..., P_x^{(N)}\} , \quad (12)$$

onde N é o número de átomos na molécula. A equação 10 também pode ser escrita de maneira mais simplificada, explicitando as contribuições da carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo, ou seja,

$$P_x = P_x^{(C)} + P_x^{(CF)} + P_x^{(DF)} . \quad (13)$$

As derivadas de carga nas equações 7 e 8 podem ser calculadas, numericamente, da seguinte maneira:

$$\frac{\partial q_i}{\partial r_\alpha} = \frac{q_i^+ - q_i^-}{2\Delta r_\alpha}, \quad (14)$$

onde q_i^+ e q_i^- são as cargas de um átomo i quando o átomo α é deslocado ao longo da direção positiva e negativa do eixo r (que corresponde aos eixos Cartesianos ou seja, $r=x, y, z$), respectivamente.

Um procedimento análogo pode ser realizado para obter o fluxo de dipolo:

$$\frac{\partial m_{r',i}}{\partial r_\alpha} = \frac{m_{r',i}^+ - m_{r',i}^-}{2\Delta r_\alpha}. \quad (15)$$

Essa derivada numérica é a medida da alteração do momento de dipolo atômico (componente r') durante um deslocamento atômico nos eixos Cartesianos.

Para relacionar o tensor polar com as intensidades de infravermelho é necessário fazer transformação de coordenadas ^[26] As coordenadas Cartesianas iniciais precisam ser transformadas em coordenadas normais por meio da aplicação de três matrizes de transformação, a primeira (matriz A) transforma as coordenadas Cartesianas em coordenadas internas, uma segunda (matriz U) transforma as coordenadas internas em coordenadas de simetria e, por fim, uma terceira matriz (matriz L') transforma as coordenadas de simetria em coordenadas normais.

De maneira análoga ao que ocorre em coordenadas Cartesianas, o tensor polar em coordenadas normais pode ser escrito da seguinte maneira:

$$P_Q = P_Q^{(C)} + P_Q^{(CF)} + P_Q^{(DF)}. \quad (16)$$

Assim, a intensidade de infravermelho está relacionada com o tensor polar da seguinte forma:

$$A_i = \left(\frac{N_A \pi}{3c^2} \right) \left(\frac{\partial \vec{p}}{\partial Q_i} \right)^2 \quad \text{onde } i=1,2,3,\dots, 3N-6, \quad (17)$$

sendo que N , N_A e c são, respectivamente, o número de átomos na molécula, o número de Avogrado e a velocidade da luz. ^[27]

4. Resultados e Discussão

4.1 Interações entre partícula carregada e moléculas

Para essa sequência de cálculos, que trata da interação próton-molécula, usou-se o funcional híbrido de troca e correlação B3LYP com uma função de base 6-311G(3d,3p).

As geometrias das moléculas isoladas foram primeiramente otimizadas e permaneceram inalteradas durante a aproximação para simplificar as análises. Além disso, os multipolos QTAIM foram obtidos com o auxílio da opção "tight" para aumentar a precisão no processo de integração numérica das quantidades QTAIM.

Como foi realizado um grande número de cálculos e eles tratam de quantidades vetoriais como o momento de dipolo, apresentamos as orientações escolhidas para cada molécula. As moléculas diatômicas foram dispostas ao longo do eixo Cartesiano z. Os halogênios e o oxigênio ocupam sempre o lado negativo do eixo. Na molécula de LiH, o hidrogênio é que foi colocado nesta posição. As orientações de todas as outras moléculas estão explicitadas na Figura 3.

Figura 3 - Orientação das moléculas poliatômicas tratadas nesta primeira parte do trabalho.

4.1.1 Desempenho dos formalismos QTAIM e CHELPG nos cálculos dos dipolos moleculares

Na Tabela 1 são mostrados os valores dos momentos de dipolo calculados pelos formalismos CHELPG e QTAIM em comparação aos valores experimentais. ^[28]

Tabela 1 - Geometrias e dipolos moleculares para os sistemas estudados.

Mol.	B3LYP/6-311G(3d,3p)			QTAIM	CHELPG	Experimental ^[28]		
	r_e (Å) ^a	HXH (°) ^b	μ_z (D) ^c	μ_z (D) ^c	μ_z (D) ^c	R (Å) ^a	HXH (°) ^b	$ \mu $ (D) ^c
F ₂	1,3993		0,00	0,00 (c = 0,00; d = 0,00)	0,00	1,4119		0,00
Cl ₂	2,0301		0,00	0,00 (c = 0,00; d = 0,00)	0,00	1,9878		0,00
BF	1,2612		-1,03	-1,03 (c = 5,29; d = -6,33)	-0,65	1,2625		≈0,50
AlF	1,6390		1,43	1,42 (c = 7,35; d = -5,93)	1,90	1,6544		1,53
MgO	1,7345		7,23	7,24 (c = 10,30; d = -3,06)	7,24	1,7490		6,20
BeO	1,3196		6,34	6,34 (c = 9,97; d = -3,63)	6,48	1,3308		
LiH	1,5898		5,71	5,72 (c = 6,83; d = -1,11)	5,53	1,5949		5,88
NaCl	2,3729		8,80	8,87 (c = 10,12; d = -1,25)	8,74	2,3609		9,00
H ₂ O	0,9606		-1,74	-1,82 (c = -3,06; d = 1,24)	-1,81	0,9575(OH)		1,85
	1,1068(HC);					1,1160(HC);		
H ₂ CO	1,1978(CO)	115,8	-2,20	2,20 (c = 5,94; d = -3,74)	2,21	1,2080	116,5	2,33
NH ₃	1,0148	106,0	-1,47	-1,51 (c = -1,67; d = 0,16)	-1,54	1,0120(NH)	106,7	1,47
PH ₃	1,4179	93,4	-0,49	-0,45 (c = 5,30; d = -5,75)	-0,40	1,4200(PH)	93,3	0,57
BF ₃	1,3114		0,00	0,00 (c = 0,00; d = 0,00)	0,00	1,3130(BF)		0,00
CO ₂	1,1594		0,00	0,00 (c = 0,00; d = 0,00)	0,00	1,1600		0,00

^a r_e indica comprimento de ligação de equilíbrio; ^b X Se refere ao carbono na molécula de H₂CO, nitrogênio do NH₃ e fósforo no PH₃; ^c μ_z e $|\mu|$ referem-se ao momento de dipolo molecular;

Observamos que os valores das distâncias de ligação, bem como os dos ângulos de ligação, diferem muito pouco dos valores experimentais. Os maiores desvios ocorrem para a molécula de Cl₂ (0,042 Å), NH₃ (0,70 °) e H₂CO (0,70 °). Esses pequenos desvios confirmam a qualidade do nível de teoria usado.

Em termos dos dipolos moleculares calculados pelo nível B3LYP/6-311G(3d,3p) em relação aos valores experimentais, os desvios são menores que 17% ou 1,0 Debye para a molécula de MgO, com exceção da molécula de BF, na qual o valor tabelado experimental é apenas uma estimativa.

Observando as contribuições da carga e do dipolo atômico dadas por QTAIM, advindas da equação 5, podemos notar que as maiores contribuições em valores absolutos são aquelas de carga, exceto nas moléculas de BF e PH₃. Outra característica importante é que os valores dos dipolos molecular calculados pelo formalismo QTAIM mostram ótima concordância com os calculados diretamente com método/função de base. Os maiores desvios

ocorrem para as moléculas de NaCl (0,07 D) e H₂O (0,08 D). Esses desvios podem ser causados por erros na integração ou na determinação precisa das superfícies de fluxos zero.

Tabela 2 - Multipolos atômicos no equilíbrio no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) em unidades atômicas.^a

Molécula	Átomo	QTAIM					CHELPG	
		q_i	$m_{x,i}$	$m_{z,i}$	$\Theta_{xx,i}$	$\Theta_{zz,i}$	$\Theta_{xz,i}$	q_i
F ₂	F1 ^b	0,000		-0,202	-0,888	1,775		0,000
Cl ₂	Cl1 ^b	0,000		-0,242	-2,397	4,794		0,000
BF	B ^b	0,874		-1,754	0,051	-0,102		-0,107
	F	-0,874		-0,735	-0,213	0,425		0,107
AlF	Al ^b	0,914		-1,829	-0,605	1,209		0,236
	F	-0,914		-0,505	-0,512	1,024		-0,236
BeO	Be ^b	1,574		-0,190	-0,158	0,316		1,022
	O	-1,574		-1,240	-0,412	0,824		-1,022
MgO	Mg ^b	1,237		-0,549	-0,786	1,573		0,869
	O	-1,237		-0,656	-1,766	3,533		-0,869
LiH	Li ^b	0,895		-0,012	-0,021	0,043		0,724
	H	-0,895		-0,427	-0,884	1,768		-0,724
NaCl	Na ^b	0,884		-0,017	-0,118	0,236		0,764
	Cl	-0,884		-0,477	-0,823	1,645		-0,764
H ₂ O	O	-1,081		0,283	1,078	0,066		-0,638
	H1	0,541	-0,110	0,102	0,011	-0,039	1,018	0,319
H ₂ CO	C	1,053		0,832	0,015	1,426		0,417
	O	-1,040		0,472	-0,499	0,681		-0,395
	H1	-0,007	-0,101	0,084	0,029	0,021	-0,085	-0,001
NH ₃	N	-0,887		-0,201	1,115	-2,230		-0,818
	H1	0,296	-0,153	0,089	0,141	-0,085	-0,012	0,273
PH ₃	P	1,437		-1,977	1,742	-3,484		-0,109
	H1	-0,479	0,165	-0,096	0,397	-0,136	-0,129	0,036
BF ₃	B	2,406		0,000	0,221	0,224		0,921
	F1	-0,802		0,518	0,156	0,309		-0,307
CO ₂	C	2,140		0,000	-1,133	2,266		0,718
	O1	-1,070		0,603	-0,381	0,762		-0,359

^a Os símbolos q, m e Θ referem-se às cargas, dipolos atômicos e elementos da matriz de traço nulo dos quadrupolos atômicos, respectivamente. $\Theta_{yy,i}$ foi omitido pois ele pode ser obtido de $\Theta_{xx,i}$ e $\Theta_{zz,i}$.

^b Este átomo foi colocado do lado positivo do eixo Cartesiano z nessas moléculas diatômicas.

Já, o formalismo CHELPG, apresenta geralmente desvios maiores que o modelo QTAIM em relação aos valores B3LYP/6-311G(3d,3p). Esses erros são mais pronunciados nas moléculas de BF (0,38 D), AlF (0,47 D), BeO (0,14 D) e LiH (0,18 D). Isto parece indicar que as distribuições de carga eletrônica nestes sistemas não podem ser satisfatoriamente modeladas somente pelo uso de cargas centradas no núcleo, como assumido pelo formalismo CHELPG na sua forma mais usual.

A Tabela 2 contém os multipolos QTAIM e as cargas CHELPG na geometria de equilíbrio para o conjunto das moléculas estudadas. Podemos notar que diferenças qualitativas nos valores das cargas atômicas entre os dois formalismos são observadas para as moléculas de BF e PH₃. Sabemos que o flúor é muito mais eletronegativo que boro, então a sua carga deveria ser negativa no BF. Porém, no formalismo CHELPG, a carga do flúor tem o sinal positivo enquanto que, no modelo QTAIM, o valor está de acordo com a eletronegatividade.

Uma análise mais interessante e peculiar ocorre para o caso do PH₃, já que, de cinco populares escalas de eletronegatividade, em três delas [Sanderson (2,59 para H e 2,52 para P), Allred Rochow (2,20 para H e 2,06 para P) e Allen (2,30 para H e 2,25 para P) ^[29]] os valores atestam os resultados obtidos pelo formalismo QTAIM. Por sua vez, na escala de Pauling, os valores das eletronegatividades são quase os mesmos (2,20 para H e 2,19 para P). Contudo, na escala de Mulliken-Jaffé o fósforo é mais eletronegativo que o hidrogênio (2,25 para H e 2,30 para P). Porém, essa escala é dependente do peso relativo atribuído em termos de caráter s e p dos orbitais de ligação. Nesta escala foi escolhido um valor de 20% para o caráter s para o átomo de fósforo. ^[29] Todavia, considerando o valor experimental para o ângulo de ligação HPH na molécula de PH₃ como sendo 93°, podemos inferir que o caráter de ligação s seja menor neste composto (5,4%), resultando em um valor de eletronegatividade menor para o átomo de fósforo (1,98), ^[30] que suporta os resultados QTAIM em contraposição aos sinais obtidos para as cargas CHELPG.

Outra evidencia é dada pela espectroscopia de raios-X. No O modelo proposto por Siegbahn *et al.* ^[31] propõe que os valores de energia de ionização dos elétrons de caroço, atribuídos a um átomo em uma molécula, são maiores

para os átomos mais carregados positivamente. Se compararmos esses valores da energia de ionização dos elétrons $2p_{3/2}$ do átomo de fósforo na molécula de P_4 (136,2 eV) e no PH_3 (137,2 eV em média), ^[32] isso nos leva a crer que a carga do fósforo na molécula de PH_3 deve ser maior que no P_4 que, obviamente, tem carga nula. Com isso concluímos que este modelo também suporta carga positiva para o fósforo na molécula de PH_3 , de acordo com QTAIM e contrário ao observado com CHELPG.

Ainda na Tabela 2 notamos que as cargas QTAIM em sistemas altamente iônicos como BF, AlF, LiH e NaCl se aproximam de valores inteiros ± 1 , fato esse que o modelo CHELPG não é capaz de reproduzir. ^[33] Podemos notar ainda que, com o formalismo QTAIM, os valores de dipolos atômicos são significativos para o átomo de boro no BF, para o alumínio no AlF e para o fósforo no PH_3 . Esses valores podem ser compreendidos pela presença de um par isolado nestes átomos em tais moléculas. Outra característica importante é que os valores absolutos dos elementos das matrizes dos quadrupolos $\Theta_{rs,i}$ ($r, s = x, y, z$) e dos dipolos atômicos, $m_{z,i}$, para os metais em BeO, NaCl e LiH são quase nulos, indicando que esses átomos possuem uma distribuição de carga eletrônica esférica e pouco polarizável, fato esse esperado pois essas são características de cátions pequenos em sistema altamente iônicos.

Por fim, nota-se que alguns multipolos atômicos exibem certo grau de transferabilidade entre moléculas semelhantes. Um bom exemplo é o átomo de flúor, que apresenta valores similares de muitos multipolos atômicos nas moléculas de BF, AlF e BF_3 . Aqui o flúor está ligado a elementos do grupo 13. O átomo de oxigênio também apresenta essa característica nas moléculas de H_2CO e CO_2 .

4.1.2 Cálculo dos potenciais eletrostáticos experimentados pelo próton em sistema próton - molécula

Como já foi descrito na seção 1.1, o próton foi colocado em arranjos com distâncias que variaram de 3 a 8 Å do átomo mais próximo. Ademais, o próton foi disposto ao longo do eixo de ligação em moléculas diatômicas, do eixo C_2 na H_2O e H_2CO , do eixo C_3 na amônia e fosfina e sobre uma linha perpendicular ao boro no BF_3 . Para a molécula de CO_2 o próton foi colocado

de duas maneiras distintas, ao longo do eixo de ligação (aproximando de um dos átomos de oxigênio, O1) e do eixo C_2 (interagindo com o átomo de carbono).

As Figuras 4 e 5 se referem às moléculas de F_2 e Cl_2 , que podem ser analisadas em conjunto. Observamos que as cargas CHELPG não apresentam uma boa descrição dos potenciais eletrostáticos quando se compara os resultados obtidos com os valores de referencia, calculados diretamente em nível B3LYP/6-311G(3d,3p). Esse viés se torna mais evidente quando se observam as distâncias menores do próton em relação à molécula. Outro desvio notado é que os potenciais preditos pelo formalismo CHELPG não convergem ao valor de referencia nas maiores distâncias próton-moléculas, o que é satisfeito por potenciais preditos através de QTAIM.

Figura 4 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton-molécula para F_2 . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo Cartesiano z com as distâncias em respeito a um átomo de flúor (F1).

Figura 5 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton-molécula para Cl_2 . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo Cartesiano z com as distâncias em respeito a um átomo de cloro (Cl1).

A Tabela 3 nos mostra as contribuições relativas dos multipolos atômicos QTAIM (carga, dipolo e quadrupolo) para os valores dos potenciais eletrostáticos. Para as moléculas de F_2 e Cl_2 já analisadas aqui podemos observar que a contribuição dos quadrupolos atômicos é, de maneira geral, a mais relevante. Percebe-se também que a importância cresce à medida que se aumenta a ordem dos multipolos. Isso já foi observado em outros casos, como em sistemas próton - H_2 .^[11] Outra característica importante é que, enquanto que os valores dos potenciais eletrostáticos de referencia se assemelham em interações do próton com moléculas de flúor e hidrogênio, estes são muito mais negativos para Cl_2 , provavelmente por causa de sua maior polarizabilidade.

A Figura 6 ilustra o caso da molécula de BF . Quando o próton aproxima-se pelo lado do boro, o potencial eletrostático experimentado pelo próton é bem menor que o observado na aproximação pela extremidade do flúor. Isto se dá, pois o átomo de boro apresenta um par isolado de elétrons, que estabiliza significativamente a partícula carregada em suas proximidades. Como aconteceu nos casos anteriores, os multipolos QTAIM descrevem melhor os potenciais eletrostáticos que as cargas CHELPG, principalmente, quando o próton interage diretamente com o boro. Novamente, observa-se a dificuldade

do formalismo CHELPG na convergência dos potenciais eletrostáticos nas maiores distâncias.

Tabela 3 - Contribuições relativas advindas dos multipolos QTAIM aos potenciais eletrostáticos na menor e maior distância próton-molécula consideradas

Molécula	Átomo mais próximo	Distâncias (Å)	Carga	Dipolo	Quadrupolo
F ₂	F	3	-0,56	-0,87	1,00
		8	-0,22	-0,70	1,00
Cl ₂	Cl	3	-0,65	-1,00	0,96
		8	-0,30	-0,58	1,00
BF	B	3	0,53	-1,00	-0,10
		8	0,76	-1,00	0,00
	F	3	-1,00	0,95	0,03
		8	-0,90	1,00	0,01
AlF	Al	3	0,52	-1,00	-0,23
		8	1,00	-0,97	0,02
	F	3	-1,00	0,54	0,07
		8	-1,00	0,71	0,03
MgO	Mg	3	0,81	-1,00	-0,30
		8	1,00	-0,34	0,03
	O	3	-1,00	0,20	0,11
		8	-1,00	0,05	0,01
BeO	Be	3	1,00	-0,57	-0,04
		8	1,00	-0,34	0,01
	O	3	-1,00	0,37	0,02
		8	-1,00	0,39	0,01
LiH	Li	3	0,59	-1,00	-0,56
		8	1,00	-0,16	0,02
	H	3	-1,00	-0,04	0,06
		8	-1,00	0,16	0,03
NaCl	Na	3	1,00	-1,00	-0,45
		8	1,00	-0,14	0,01
	Cl	3	-1,00	-0,07	0,02
		8	-1,00	0,15	0,02
H ₂ O	O	3	-1,00	0,26	0,00
		8	-1,00	0,38	0,00
H ₂ CO	O	3	-1,00	0,47	0,05
		8	-1,00	0,58	0,03
NH ₃	N	3	-1,00	-0,22	-0,27
		8	-1,00	0,06	-0,11
PH ₃	P	3	0,59	-1,00	-0,21
		8	0,87	-1,00	-0,06

Molécula	Átomo mais próximo	Distâncias (Å)	Carga	Dipolo	Quadrupolo
BF ₃	B	3	1,00	-0,73	-0,12
		8	1,00	-0,61	-0,12
CO ₂	C	3	1,00	-0,84	-0,20
		8	1,00	-0,65	-0,18
CO ₂	O	3	-1,00	0,33	0,15
		8	-1,00	0,44	0,17

Analisando a Tabela 3 para esse caso observa-se que a maior contribuição é dada pelo dipolo atômico na interação com o átomo de boro. Do lado do flúor há um claro cancelamento entre as contribuições das cargas e dos dipolos atômicos. Característica semelhante já foi observada para a molécula de CO, ^[11] devido ao par isolado de elétrons presente no carbono nessa molécula.

Figura 6 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para BF. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de flúor e as outras três restantes ao átomo de boro.

Nosso próximo caso é a molécula de AlF (Figura 7) onde, mais um vez, os potenciais eletrostáticos calculados pelo formalismo QTAIM concordam com maior precisão com os de referência que aqueles advindos das cargas CHELPG, mesmo nas menores distâncias. As contribuições dos dipolos atômicos dominam em quase todas as distâncias consideradas nas interações próton - alumínio, fato que podemos observar na Tabela 3. Contudo, na aproximação ao átomo de flúor, a carga é a contribuição mais significativa, dando-nos uma evidencia clara da razão pela qual as cargas CHELPG conseguem descrever bem os potenciais nesse arranjo peculiar.

Figura 7 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para AlF. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores, vistas distintamente em maiores distâncias, se referem à aproximação ao átomo de alumínio e as outras remanescentes se referem à aproximação ao flúor.

Nosso próximo caso é o BeO (Figura 8). Nota-se que ambos os formalismos estudados (QTAIM e CHELPG) tem um bom desempenho na descrição dos potenciais eletrostáticos nesta situação. Todavia, na distância próton - berílio próxima a 4 Å, o modelo CHELPG não consegue reproduzir um ponto de máximo, descrito pelo formalismo QTAIM, que concorda com o

potencial de referência. Como pode ser observado, o próton se estabiliza na aproximação ao átomo mais eletronegativo e se desestabiliza do lado do átomo mais eletropositivo. Em ambos os casos, a contribuição mais importante foi a de carga, que explica o desempenho satisfatório do formalismo CHELPG. Porém, a contribuição de dipolo atômico assume um valor significativo nas menores distâncias próton – berílio, o que deve estar associado com o máximo observado.

Figura 8 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para BeO. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). Potenciais positivos se referem à aproximação ao berílio, enquanto os potenciais negativos se referem à aproximação ao oxigênio.

A Figura 9 trata o caso do MgO. As cargas CHELPG apresentam grandes desvios em relação à referência. Observa-se um máximo ao redor de 5 Å na aproximação ao átomo de magnésio, que está deslocado para menores distâncias no caso das cargas CHELPG. Pela Tabela 3 podemos inferir que o mau desempenho das cargas CHELPG frente ao observado com QTAIM e em relação à referência ocorre uma vez que a contribuição mais importante em pequenas distâncias próton – magnésio é aquela do dipolo atômico.

Figura 9 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para MgO. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de magnésio e as outras três restantes ao átomo de oxigênio.

A Figura 10 se refere à molécula de LiH. Aqui, mais uma vez, o formalismo QTAIM se mostra melhor na descrição dos potenciais eletrostáticos em relação às cargas CHELPG. Porém, os dois formalismos ainda apresentam desvios significativos em relação à referência nas proximidades do lítio. Olhando a Tabela 3 nota-se, para menores distâncias próton – lítio, a predominância da contribuição dos dipolos atômicos e uma significativa contribuição dos quadrupolos atômicos. Isto deve ser a causa do mau desempenho do formalismo CHELPG para a descrição da interação próton com o átomo de lítio.

A Figura 11 trata do NaCl, que é um caso atípico já que as curvas que descrevem os potenciais eletrostáticos dados por QTAIM são praticamente paralelas às curvas de referência. Ademais, as cargas CHELPG não reproduzem satisfatoriamente um máximo ao redor de 4 Å durante a aproximação ao átomo de sódio. Os desvios do comportamento observado pelos multipolos QTAIM podem ser explicados por imprecisões nos multipolos QTAIM obtidos através do Gaussian 03. Tal problema é também evidenciado

pela já comentada diferença entre o momento de dipolo molecular dado diretamente pelos cálculos B3LYP/6-311G(3d,3p) e os advindos de QTAIM. A Tabela 3 nos mostra que a contribuição das cargas é, em geral, a mais importante e a contribuição dos dipolos atômicos apresenta um grande valor relativo para reduzidas distâncias próton - sódio.

Figura 10 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para LiH. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de lítio e as outras três restantes ao átomo de hidrogênio.

Os próximos três sistemas, por apresentarem características similares, podem ser tratados em conjunto. São eles H_2O , H_2CO e NH_3 (Figuras 12-14). O próton é estabilizado pelos pares isolados presentes no oxigênio, nas moléculas de água e formaldeído, e no nitrogênio da amônia. Podemos notar que ambos os formalismos são quase equivalentes na descrição potenciais eletrostáticos para essas moléculas o que, novamente, pode ser explicado pela tabela 3 já que a carga é a principal contribuição para esses sistemas.

Nosso próximo caso é a molécula de PH_3 (Figura 15). Mais uma vez, o formalismo QTAIM se sai melhor que as cargas CHELPG na descrição dos potenciais eletrostáticos. Pela Tabela 3 nota-se que os dipolos atômicos prevalecem sobre a carga como contribuição principal.

Figura 11 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para NaCl. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três linhas superiores se referem à aproximação ao átomo de sódio e as outras três restantes ao átomo de cloro.

Figura 12 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para H₂O. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C₂ de simetria aproximando-se do átomo de oxigênio.

Figura 13 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para H_2CO . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C_2 de simetria aproximando do átomo de oxigênio.

Figura 14 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para NH_3 . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo do C_3 de simetria aproximando do átomo de nitrogênio.

Figura 15 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para PH_3 . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C_3 de simetria aproximando do átomo de fósforo.

Nossa próxima molécula é BF_3 (Figura 16). O próton se desestabiliza quando se aproxima do boro, fato que é esperado por se tratar de um ácido de Lewis. Contudo, nenhum dos formalismos consegue descrever de modo satisfatório os potenciais eletrostáticos em distâncias pequenas. Outro problema também observado é que nenhum dos formalismos estudados é capaz de detectar um máximo que ocorre ao redor de 4 Å do boro. Todavia, se compararmos o desempenho do modelo QTAIM com CHELPG frente à referência, observa-se que o formalismo de Bader, de maneira geral, descreve melhor estes potenciais eletrostáticos. A Tabela 3 indica que as cargas são responsáveis pela contribuição relativa mais importante nesse sistema, desestabilizando o próton, enquanto que os outros multipolos atômicos agem de maneira contrária, promovendo certo cancelamento com a contribuição de carga. Acreditamos que a inclusão de multipolos de maior ordem deve corrigir essas discrepâncias observadas nas curvas de potenciais eletrostáticos com QTAIM.

Figura 16 - Potenciais eletrostáticos no arranjo próton - molécula para BF_3 . Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). O próton foi colocado ao longo do eixo C_3 de simetria aproximando do átomo de boro.

Finalmente, o último sistema aqui tratado é a molécula de CO_2 (Figura 17). Neste caso, a aproximação ocorre de duas maneiras distintas: ao longo do eixo molecular, aproximando do átomo de oxigênio (O1), e perpendicular a este eixo, interagindo diretamente com o átomo de carbono central. Para o primeiro caso, as descrições dos potenciais eletrostáticos são muito semelhantes, com uma pequena vantagem para o formalismo CHELPG. Isso é atestado pela tabela 3, onde a carga é a contribuição principal para esse arranjo. Todavia, para o segundo caso, os multipolos QTAIM se mostram muito mais adequados na descrição dos potenciais eletrostáticos. A Tabela 3 indica que, além das cargas, os outros multipolos são importantes para essa descrição e que, quando somados, suplantam os valores da contribuição da carga nas menores distâncias próton-carbono, mais uma vez explicando o mau desempenho das cargas CHELPG nessa situação.

Figura 17 - Potenciais eletrostáticos nos arranjos próton - molécula para CO₂. Calculado diretamente com o nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (■), através de multipolos QTAIM (●) e cargas CHELPG (▲). As três curvas superiores se referem à aproximação ao carbono, em uma direção perpendicular ao eixo molecular, enquanto que as três linhas mais abaixo se referem à aproximação ao oxigênio (O1), ao longo do eixo molecular.

4.1.3 Efeitos da polarização induzida pelo próton nos multipolos atômicos

As Tabelas seguintes, 4 e 5, demonstram as variações dos multipolos atômicos na presença do próton a 3 Å em relação aos multipolos na molécula isolada. Enquanto a Tabela 4 trata das moléculas diatômicas, a Tabela 5 aborda as poliatômicas.

Podemos observar através dos multipolos QTAIM que há um fluxo significativo de carga eletrônica quando ocorre a interação com o próton, principalmente quando esta partícula se aproxima do berílio no BeO (0,27 e), de ambos os átomos no MgO (0,20 e 0,35 e), do lítio na molécula de LiH (0,41 e) e do sódio na molécula de NaCl (0,30 e). Além disso, os valores do dipolo no eixo z e dos quadrupolos (elemento zz) diminuem significativamente para o berílio, magnésio, lítio e sódio devido à polarização da nuvem eletrônica associada a cada átomo em direção ao próton. Isso também ocorre para o

átomo de boro e alumínio nas moléculas de BF e AlF. O formalismo CHELPG também prevê relevantes fluxos de cargas no caso das moléculas de LiH, BeO, MgO e NaCl.

Tabela 4 - Variações dos multipolos atômicos induzidas pelo próton a 3Å em moléculas diatômicas obtidas no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (em unidades atômicas).^a

Molécula	Átomo mais próximo	Átomo	QTAIM			CHELPG
			Δq_i	$\Delta m_{z,i}$	$\Delta \Theta_{zz,i}$	Δq_i
F ₂	F1	F1 ^b	-0,06	-0,05	-0,11	-0,09
		F2	0,06	-0,02	0,05	0,09
Cl ₂	Cl1	Cl1 ^b	-0,13	-0,27	-0,87	-0,21
		Cl2	0,13	-0,09	0,17	0,21
BF	B	B ^b	-0,06	-0,45	-2,91	-0,21
		F	0,06	-0,04	-0,29	0,21
	F	B ^b	0,04	0,10	0,28	0,11
		F	-0,04	0,10	0,03	-0,11
AlF	Al	Al ^b	-0,06	-1,29	-10,10	-0,33
		F	0,05	-0,08	-0,27	0,33
	F	Al ^b	0,04	0,20	0,70	0,13
		F	-0,04	0,12	0,03	-0,13
BeO	Be	Be ^b	-0,27	-0,55	-1,68	-0,37
		O	0,27	0,08	0,28	0,37
	O	Be ^b	0,08	0,08	-0,06	0,19
		O	-0,08	0,25	-0,29	-0,19
MgO	Mg	Mg ^b	-0,35	-1,47	-9,95	-0,59
		O	0,35	0,05	-0,43	0,59
	O	Mg ^b	0,20	0,25	-0,06	0,31
		O	-0,20	0,17	-0,30	-0,31
LiH	Li	Li ^b	-0,41	-1,46	-10,09	-0,50
		H	0,41	0,13	-1,88	0,50
	H	Li ^b	0,03	0,02	-0,07	0,17
		H	-0,03	0,49	-0,46	-0,17
NaCl	Na	Na ^b	-0,30	-1,09	-7,41	-0,41
		Cl	0,30	-0,06	0,50	0,41
	Cl	Na ^b	0,04	0,03	-0,10	0,17
		Cl	-0,04	0,62	-1,10	-0,17

^a Os símbolos q, m e Θ referem-se às cargas, dipolos atômicos e elementos da matriz dos quadrupolos atômicos, respectivamente;

^b Esse átomo foi colocado do lado positivo do eixo Cartesiano z.

Tabela 5 - Variações dos multipolos atômicos induzidas pelo próton a 3Å em moléculas poliatômicas obtidas no nível B3LYP/6-311G(3d,3p) (em unidades atômicas).^a

Molécula	Átomo mais próximo	Átomo	QTAIM								CHELPG	
			Δq_i	$\Delta m_{x,i}$	$\Delta m_{y,i}$	$\Delta m_{z,i}$	$\Delta \Theta_{xx,i}$	$\Delta \Theta_{zz,i}$	$\Delta \Theta_{xz,i}$	$\Delta \Theta_{yz,i}$	Δq_i	
H ₂ O	O	O	-0,08	0,00	0,00	-0,11	-0,11	-0,09	0,00	0,00	-0,19	
		H1	0,04	0,01	0,00	-0,02	-0,02	0,02	0,00	0,00	0,10	
H ₂ CO	O	C	0,00	0,00	0,00	0,02	-0,20	-0,06	0,00	0,00	0,12	
		O	-0,09	0,00	0,00	-0,10	0,12	-0,13	0,00	0,00	-0,16	
		H1	0,04	0,01	0,00	-0,02	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	
NH ₃	N	N	-0,10	0,00	0,00	-0,21	0,10	-0,20	0,00	0,00	-0,44	
		H1	0,03	0,01	0,00	-0,02	-0,03	0,03	-0,01	0,00	0,14	
PH ₃	P	P	-0,17	0,00	0,00	-0,60	1,68	-3,35	0,00	0,00	-0,64	
		H1	0,06	0,01	0,00	-0,06	0,00	-0,01	0,01	0,00	0,21	
BF ₃	B	B	-0,01	0,00	-0,03	0,00	0,04	0,04	0,00	0,00	-0,14	
		F1	0,00	0,00	-0,11	0,03	0,07	0,06	0,00	0,04	0,05	
CO ₂	C	C	0,00	0,00	-0,09	0,00	0,02	0,11	0,00	0,00	-0,10	
		O1	0,01	0,00	-0,12	0,03	0,04	0,08	0,00	0,01	0,05	
	O1	C	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	-0,05	0,00	0,00	0,09	
		O1	-0,08	0,00	0,00	-0,10	0,07	-0,14	0,00	0,00	-0,14	
		O2	0,06	0,00	0,00	-0,04	0,03	-0,06	0,00	0,00	0,05	

^a Os símbolos q, m e Θ referem-se às cargas, dipolos atômicos e elementos da matriz dos quadrupolos atômicos, respectivamente.

Nas moléculas poliatômicas também se observa fluxos de carga na aproximação de uma partícula carregada, mas esses fluxos são geralmente menores. A molécula que apresentou a maior mudança nos multipolos QTAIM foi o PH₃. Esse fato pode ser explicado, pois essa molécula tem um átomo de fósforo, que é relativamente grande e bastante polarizável, e a interação do próton ocorre diretamente com este átomo.

Já que os potenciais eletrostáticos previstos pelos multipolos QTAIM estão em bom acordo com os potenciais advindos da referência, é interessante estudar o efeito da polarização induzida sobre estes potenciais. Desta forma, investigamos regressões entre a diferença dos potenciais com e sem a polarização em função das distâncias próton - molécula, elevadas à diferentes potências (r , r^{-1} , r^{-2} , r^{-3} , r^{-4} , r^{-5} e r^{-6}). Com isso percebemos que regressões lineares em termos de r^{-4} fornecem valores de R^2 que, na maioria dos casos, estão próximos a 0,99 (Tabela 6). Portanto, nota-se uma correlação entre

essas duas quantidades, conforme esperado por expressões conhecidas para interações entre íons e dipolos induzidos. ^[34]

Tabela 6 - Coeficientes de regressão linear obtidos dos ajustes das diferenças dos potenciais eletrostáticos com e sem polarização em função das distâncias próton - molécula, elevadas à diferentes potências.

Molécula	Átomo mais próximo	1/r	1/r ²	1/r ³	1/r ⁴	1/r ⁵	1/r ⁶
R ²							
F ₂	F	0,88932	0,96352	0,99546	0,99980	0,98966	0,96955
Cl ₂	Cl	0,88017	0,95767	0,99333	0,99959	0,99003	0,97425
BF	B	0,81606	0,91397	0,97046	0,99494	0,99991	0,99512
	F	0,89771	0,96820	0,99771	0,99768	0,98373	0,96471
AlF	Al	0,81073	0,91023	0,96826	0,99403	0,99999	0,99592
	F	0,90409	0,97195	0,99819	0,99645	0,98066	0,96025
MgO	Mg	0,83570	0,92877	0,97938	0,99805	0,99793	0,99898
	O	0,90338	0,97143	0,99802	0,99667	0,98126	0,96118
BeO	Be	0,76056	0,87084	0,94145	0,97962	0,99550	0,99965
	O	0,88839	0,96276	0,99531	0,99888	0,98721	0,96986
LiH	Li	0,81452	0,91421	0,97048	0,99327	0,99584	0,98851
	H	0,88929	0,96247	0,99465	0,99840	0,98717	0,97032
NaCl	Na	0,72825	0,84994	0,92736	0,97097	0,99168	0,99908
	Cl	0,86502	0,94798	0,98907	0,99999	0,99408	0,98103
H ₂ O	O	0,93472	0,98709	0,99954	0,98698	0,96336	0,93750
H ₂ CO	O	0,89197	0,96490	0,99606	0,99846	0,98588	0,96785
NH ₃	N	0,86120	0,94552	0,98792	0,99993	0,99487	0,98243
PH ₃	P	0,83303	0,92619	0,97767	0,99766	0,99900	0,99142
BF ₃	⊥ B	0,87238	0,95280	0,99129	0,99993	0,99220	0,97777
CO ₂	⊥ C	0,86801	0,94997	0,99002	1,00000	0,99333	0,97970
	O	0,89413	0,96618	0,99648	0,99818	0,98506	0,96664

Como se pode observar através da Tabela 6, em nem todos os casos o melhor ajuste se dá em termos da potência de r^{-4} como, por exemplo, no caso da molécula de BeO (próton próximo do berílio) e o NaCl (próton próximo do sódio). Nestes casos, o melhor ajuste obtido é com r^{-6} , o que nos mostra que relações simples não conseguem tratar todos os casos.

A Tabela 7 nos mostra alguns parâmetros obtidos da regressão linear contra r^{-4} . Poderíamos esperar pelas relações matemáticas que tratam da interação íon – dipolo induzido que o coeficiente angular de nossas regressões, em u.a., seria o negativo da metade da polarizabilidade atômica, ou seja,

$$V_{ind}(R) = -\frac{\alpha Q^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 R^4}, \text{ com } Q = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}. \quad (18)$$

Então, em unidades atômicas,

$$V_{ind}(R) = -\frac{\alpha}{2R^4}. \quad (19)$$

Contudo, se compararmos os coeficientes angulares obtidos com os valores da polarizabilidade em átomos isolados ^[28] e com os elementos diagonais da matriz de polarizabilidade molecular, calculados com o nível de teoria B3LYP/6-311G(3d,3p), percebemos que esses coeficientes resultam em polarizabilidades (equação 18) que dependem de forma específica como ocorre a interação (paralela ou perpendicular ao eixo molecular) e que destoam dos valores para átomos ou moléculas isolados.

Tabela 7 - Parâmetros das regressões lineares obtidas entre os efeitos da polarização dos potenciais eletrostáticos advindos das quantidades QTAIM contra r^{-4} , além dos valores de polarizabilidades atômicas e moleculares.

Polarizabilidade (u.a.)					
Molécula	Átomo mais próximo	Coefficiente angular (u.a.)	R ²	Atômica ^[28]	Molecular ^a
F ₂	F1	-5,84	0,9998	3,76	10,7
Cl ₂	Cl1	-21,41	0,9996	14,7	41,5
BF	B	-27,10	0,9996	20,4	16,3
	F	-6,20	0,9946	3,76	16,3
AlF	Al	-76,41	0,9977	46,0	33,0
	F	-8,38	0,9940	3,76	33,0
MgO	Mg	-100,48	0,9981	71,6	64,2
	O	-22,26	0,9967	5,4	64,2
BeO	Be	-36,54	0,9796	37,8	26,2
	O	-14,20	0,9986	5,41	26,2
LiH	Li	-105,44	0,9933	164,2	27,7
	H	-19,32	0,9984	4,50	27,7
H ₂ CO	O	-9,65	0,9985	5,41	20,2
NH ₃	N	-11,59	0,9999	7,42	11,9
PH ₃	P	-40,50	0,9977	44,7	29,5
BF ₃	B	-11,03	0,9999	20,4	15,3
CO ₂	C	-10,67	1,0000	11,3	11,3
	O1	-9,39	0,9982	5,41	23,0

^a Componente da diagonal da matriz de polarizabilidade relativo à direção da aproximação do próton.

Isso nos mostra, mais uma vez, que não podemos derivar uma equação simples e geral para representar todos os casos. Contudo, podemos perceber algumas tendências, como a de que a polarizabilidade derivada dos valores dos coeficientes angulares é sempre maior que as polarizabilidades atômicas.

4.2 Interações entre moléculas

Para essa parte do trabalho utilizamos o método de cálculo da teoria dos pares acoplados com excitações simples e duplas (CCSD) com um conjunto de funções de base quadruple-zeta (cc-pVQZ) modificado, referido aqui como cc-pVQZ-mod. Essa modificação visa retirar do conjunto de funções de base de cada átomo as funções de polarização com maior momento angular, com a finalidade de se reduzir a demanda computacional sem perder muito da acurácia do cálculo. Primeiramente, iremos mostrar os cálculos para os monômeros (seção 4.2.1) e, posteriormente, para os dímeros formados (seções 4.2.2 e 4.2.3).

Os monômeros investigados aqui foram H_2O , HF, HCl, HCN, HNC e NH_3 . Por sua vez, os homodímeros escolhidos foram $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$, HF-HF, HCl-HCl, HCN-HCN, HNC-HNC e NH_3-NH_3 , enquanto que os heterodímeros selecionados são HF-HCN, HCl-HF e HF- H_2O .

4.2.1 Cálculo para os monômeros

Primeiramente, iremos mostrar o desempenho desse nível de teoria escolhido no cálculo das distâncias e ângulos de ligação para esses monômeros selecionados, comparando os valores com aqueles advindos da base sem a modificação.

Por intermédio da tabela 8 constata-se que os valores de distâncias e de ângulos de ligação estão em ótimo acordo com os resultados experimentais. Além disto, ao compararmos os valores calculados com a base completa e com a modificada, verificamos que não há grandes alterações, atestando a viabilidade da mudança proposta com o fim de diminuir o custo computacional sem prejudicar sensivelmente a eficiência do cálculo. A maior variação em

distâncias de ligação por conta desta modificação na base ocorreu para o HCl (0,0018 Å).

Tabela 8 - Distâncias e ângulos de ligação para os monômeros estudados com a função de base completa e aquela modificada.

Mol	r_e (Å) ^a			HXH (°) ^b		
	CCSD/cc-pVQZ		Exp. ^[28]	CCSD/cc-pVQZ		Exp. ^[28]
	Base completa	Base modificada		Base completa	Base modificada	
HF	0,9137	0,9137	0,9169			
HCl	1,2748	1,2730	1,2746			
H ₂ O	OH 0,9554	OH 0,9549	OH 0,9575	104,4	104,4	104,5
NH ₃	NH 1,010	NH 1,010	NH 1,012	106,5	106,5	106,7
HCN	CH 1,0651	CH 1,0641	CH 1,0655			
	CN 1,1492	CN 1,1492	CN 1,1532			
HNC	HN 0,9936	HN 0,9933	HN 0,9940 ^c			
	NC 1,1648	NC 1,1652	NC 1,1689 ^c			

^a Refere-se à distância de ligação no equilíbrio; ^b X está associado ao oxigênio na molécula de H₂O e ao nitrogênio na molécula de amônia; ^c Referência [35].

A Tabela 9 nos mostra o desempenho dos multipolos QTAIM no cálculo dos momentos de dipolo moleculares frente à referência CCSD/cc-pVQZ-mod e os valores experimentais.

Tabela 9 - Dipolos moleculares para os monômeros estudados, dados em Debye.

Molécula	CCSD/cc-pVQZ-mod	QTAIM	Exp. ^[28]
HF	1,82	1,89 (c = 3,30 ; d = -1,41)	1,83
HCl	1,13	1,14 (c = 1,56 ; d = -0,42)	1,11
H ₂ O	1,90	1,95 (c = 3,30 ; d = -1,35)	1,85
NH ₃	1,57	1,59 (c = 2,10 ; d = -0,51)	1,47
HCN	3,03	3,02 (c = 7,62 ; d = -4,60)	2,99
HNC	3,09	3,14 (c = -3,13 ; d = 6,27)	3,05

Como são tratadas propriedades vetoriais, é importante que se descrevam as orientações moleculares. Essa orientação foi tomada da seguinte maneira: as moléculas diatômicas (HF e HCl) e poliatômicas lineares (HCN e HNC) foram dispostas ao longo do eixo Cartesiano z, com os halogênios e os átomos terminais N e C, respectivamente para HCN e HNC, do lado negativo do eixo z. A molécula de água foi disposta de forma que o eixo z

corresponde ao eixo C_{2v} . Por sua vez, na amônia temos que uma das ligações N-H está orientada ao longo do eixo z.

Podemos observar que os valores dos dipolos moleculares obtidos com QTAIM tem uma boa concordância com os valores de referência calculados diretamente com CCSD/cc-pVQZ-mod, sendo que o maior desvio ocorre para molécula de HF (0,07 D), e apresentam também uma concordância satisfatória com os valores experimentais, para os quais os maiores desvios são observados nas moléculas de HNC, H_2O e NH_3 (cerca de 0,1 D). Nota-se também que, no cálculo dos dipolos moleculares, a maior contribuição provém das cargas em quase todos os casos, exceto para HNC.

A Tabela 10 nos mostra as frequências vibracionais calculadas em comparação com os dados experimentais para os monômeros estudados.

Tabela 10 - Comparação das frequências harmônicas de vibração (cm^{-1}) para os monômeros estudados.

Moléculas	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	Experimental ^[28]
HF	Estiramento	4199	4138 ^b
HCl	Estiramento	3025	2991 ^b
H_2O	Estiramento simétrico	3883	3657
	Deformação angular	1673	1595
	Estiramento assimétrico	3987	3756
NH_3	Estiramento simétrico	3509	3337
	Deformação angular simétrica	1090	950
	Estiramento assimétrico degenerado	3633	3444
	Deformação angular degenerada	1699	1627
HCN	Estiramento CH	3467	3311
	Deformação angular degenerada	749	712
	Estiramento CN	2185	2097
HNC	Estiramento NH	3852	3653 ^a
	Estiramento NC	2111	2024 ^a
	Deformação angular degenerada	464	464 ^a

^a Referência [36]. ^b Valores harmônicos. Os valores experimentais para das demais moléculas são anarmônicos.

Podemos observar que os valores das frequências harmônicas de vibração para os monômeros estudados estão em satisfatório acordo com os valores experimentais, pois se deve levar em consideração que as frequências

harmônicas calculadas não levam em consideração fatores como anarmonicidade. Esses valores atestam, mais uma vez, a qualidade do nível de teoria utilizado.

A Tabela 11 apresenta uma comparação dos valores das intensidades fundamentais de infravermelho dos monômeros estudados calculadas diretamente com CCSD/cc-pVQZ-mod, obtidas com o modelo CCFDF/QTAIM e os respectivos valores experimentais. Nota-se que os valores advindos do modelo CCFDF possuem um bom acordo com aqueles obtidos diretamente dos cálculos CCSD/cc-pVQZ-mod, sendo que os maiores desvios ocorrem para as moléculas de HF, água e HNC. Em relação aos dados experimentais disponíveis, os valores calculados são satisfatórios.

Tabela 11 - Comparação dos valores das intensidades fundamentais de infravermelho (km mol^{-1}) calculados via método/função de base com os valores advindos do modelo CCFDF/QTAIM dos monômeros estudados e dados experimentais disponíveis.

Moléculas	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	CCFDF/QTAIM	Exp.
HF	Estiramento	108,1	77,6	$96,0 \pm 3,0^a$
HCl	Estiramento	37,4	39,1	$39,1^b$
H ₂ O	Estiramento simétrico	4,9	2,1	$2,2^c$; $2,5^d$
	Deformação angular	70,4	74,6	$71,9^d$
	Estiramento assimétrico	52,9	39,7	$39,8^c$
NH ₃	Estiramento simétrico	2,6	3,5	$7,6 \pm 0,9^e$
	Deformação angular simétrica	148,3	152,3	138 ± 6^e
	Estiramento assimétrico degenerado	2,2	1,3	$3,8 \pm 0,8^e$
	Deformação angular degenerada	15,1	15,7	$28,2 \pm 0,5^e$
HCN	Estiramento CH	66	68	59^f
	Deformação angular degenerada	35	36	50^f
	Estiramento CN	0,6	0,6	$0,2^f$
HNC	Estiramento NH	262	248	
	Estiramento NC	58	59	
	Deformação angular degenerada	135	141	

^a Referência [37], ^b Referência [38], ^c Referência [39], ^d Referência [40], ^e Referência [41], ^f Referência [42].

A Tabela 12 nos mostra uma comparação entre as cargas obtidas pelo formalismo QTAIM com as cargas CHELPG, onde nota-se que os valores absolutos do modelo QTAIM são sempre maiores que os das cargas CHELPG para todos os átomos. Por outro lado, os sinais atribuídos aos átomos são

concordantes em quase todos os casos. A divergência ocorre para a molécula de HNC, onde as cargas CHELPG nos retornam um valor negativo para o átomo de carbono e nulo para o átomo de nitrogênio. Sabemos que o átomo de nitrogênio é muito mais eletronegativo que o carbono e o hidrogênio. Assim sendo, os sinais atribuídos pelas cargas CHELPG estão equivocados segundo este conceito químico. Por sua vez, as cargas QTAIM concordam em todos os casos estudados com expectativas baseadas na eletronegatividade.

Tabela 12 - Valores das cargas atômicas (e) para os monômeros estudados.

Molécula	Átomo	QTAIM (e)	CHELPG (e)
HF	F	-0,753	-0,418
	H	0,753	0,418
HCl	H	0,256	0,210
	Cl	-0,256	-0,210
H ₂ O	O	-1,176	-0,696
	H	0,588	0,348
NH ₃	N	-1,084	-0,884
	H	0,361	0,295
HCN	N	-1,207	-0,361
	C	1,014	0,174
	H	0,191	0,187
HNC	N	-1,582	0,000
	C	1,029	-0,268
	H	0,551	0,268

A seguir, na Tabela 13, é possível encontrar as contribuições (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) do elemento diagonal do tensor polar associado ao eixo z, p_{zz} , para os monômeros estudados. Focamos apenas nesse componente, pois as moléculas lineares aqui estudadas foram orientadas ao longo do eixo Cartesiano z. Podemos observar que os valores dessas contribuições são bastante heterogêneos dentre as moléculas aqui tratadas. Porém, nas moléculas de HF, H₂O, NH₃ e HNC (exceto para o elemento p_{zz} no carbono), os valores das maiores contribuições, em módulo, advêm das cargas. A mais importante contribuição na molécula de HCN é devido ao fluxo de carga e, por sua vez, o fluxo de dipolo predomina na

molécula de HCl. Outra característica importante está associada com correlações negativas entre algumas dessas quantidades, que já foram previamente observadas ^[8] para as contribuições de fluxo de carga e fluxo de dipolo. Essa correlação pode ser explicada considerando que, em uma vibração molecular, a transferência de carga é acompanhada por um efeito da polarização da nuvem eletrônica em sentido oposto.

Tabela 13 - Componente p_{zz} da matriz do tensor polar e suas contribuições CCFDF/QTAIM para os monômeros estudados (e).

Molécula	Átomo	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
HF	F	-0,753	0,692	-0,216	-0,276
	H	0,753	-0,692	0,216	0,276
HCl	H	0,256	0,426	-0,484	0,198
	Cl	-0,256	-0,426	0,484	-0,198
H ₂ O	O	-1,17	0,538	0,301	-0,331
	H	0,588	-0,269	-0,150	0,169
	H	0,588	-0,269	-0,150	0,169
NH ₃	N	-1,08	0,545	0,172	-0,363
	H	0,360	-0,300	-0,056	0,004
	H	0,360	-0,123	-0,058	0,179
	H	0,360	-0,123	-0,058	0,179
HCN	N	-1,207	3,066	-1,810	0,049
	C	1,014	-3,732	2,417	-0,301
	H	0,191	0,666	-0,606	0,251
HNC	N	-1,582	1,291	-0,879	-1,170
	C	1,029	-1,375	1,101	0,755
	H	0,551	0,083	-0,220	0,414

4.2.2 Cálculo para os homodímeros

Os resultados que se seguem se referem os homodímeros (H₂O-H₂O, HF-HF, HCl-HCl, NH₃-NH₃, HCN-HCN e HNC-HNC) formados pelos monômeros já investigados. A Figura 18 nos mostra as estruturas otimizadas destes sistemas.

Figura 18 - Estruturas otimizadas dos homodímeros tratados aqui A – Dímero da molécula de água, B – Dímero da molécula de ácido fluorídrico, C – Dímero do ácido clorídrico, D – Dímero da amônia, E- Dímero do ácido cianídrico e F – Dímero do ácido isocianídrico.

A Tabela 14 refere-se aos valores das distâncias de equilíbrio dos homodímeros aqui tratados. Observa-se que os valores das distâncias de ligação obtidos com CCSD/cc-pVQZ-mod estão em bom acordo com os resultados experimentais disponíveis. O maior desvio se dá no dímero da molécula de ácido clorídrico, no qual a ligação H...Cl (distância que caracteriza a ligação de hidrogênio) é prevista com valor maior que a medida experimental, com um desvio de 0,146 Å.

Tabela 14 - Valores das distâncias de ligação (Å) dos homodímeros investigados.

Dímeros						
H ₂ O-H ₂ O	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)} = r_{(13)}$	$r_{(14)}$	$r_{(45)}$	$r_{(56)}$	$r_{(15)}$
	Experimental ^a	0,956	1,975	0,960	0,954	2,930
HF-HF	CCSD/cc-pVQZ-mod		$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(23)}$	$r_{(34)}$
	Experimental ^b		0,9184	2,75	1,8409	0,9164
			2,72 ± 0,03			
HCl-HCl	CCSD/cc-pVQZ-mod		$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(14)}$	$r_{(34)}$
	Experimental ^c		1,2747	3,892	2,636	1,2761
			3,746			
NH ₃ -NH ₃	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)}=r_{(13)}$	$r_{(14)}$	$r_{(45)}$	$r_{(56)}=r_{(57)}=r_{(58)}$	$r_{(15)}$
	Experimental ^d	1,010	1,013	2,319	1,010	3,300
		1,012	1,012		1,012	3,375
HCN-HCN	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(34)}$	$r_{(45)}$	$r_{(56)}$
	Experimental ^e	1,1497	1,0699	2,2398	1,1476	1,0649
		1,1399	1,1263	2,2650	1,1226	1,0634
HNC-HNC	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(34)}$	$r_{(45)}$	$r_{(56)}$
		1,1642	1,0063	2,1200	1,1602	0,9946

^a Referência [43], ^b Referência [44], ^c Referência [45], ^d Referência [46] e ^e Referência [47].

Tabela 15 - Comparação dos valores dos ângulos de ligação dos homodímeros estudados com dados disponíveis na literatura.

Moléculas		Ângulo (°)						
H ₂ O-H ₂ O	CCSD/cc-pVQZ-mod	$a_{(213)}$	$a_{(214)}$	$a_{(314)}$	$a_{(145)}$	$a_{(456)}$	$\alpha = a_{(154)}$	β
	Experimental ^a	104,81	110,24	110,23	173,33	104,58	4	52
HF-HF	CCSD/cc-pVQZ-mod	$a_{(134)}$	$a_{(234)}$	θ	β			
	Experimental	111	114,56	69	7			
		108 ^b		63 ± 6 ^c	10 ± 6 ^c			
HCl-HCl	CCSD/cc-pVQZ-mod	$a_{(214)}$	$a_{(413)}$	$a_{(431)}$	$a_{(312)}$			
	Experimental ^d	92,4701	167,44	8	88,4			
				9	89,8			
NH ₃ -NH ₃	CCSD/cc-pVQZ-mod	$a_{(214)}=a_{(314)}$	$a_{(145)}$	$a_{(456)}=a_{(458)}$	$a_{(457)}$	$a_{(657)}=a_{(758)}$	$a_{(658)}$	$\theta = a_{(514)}$
	Experimental ^e	106,79	162,84	100,31	133,91	106,72	106,37	163
								160

^a Referência [43], ^b Referência [44], ^c Referência [3], ^d Referência [45] e ^e Referência [46].

Na Tabela 15 constam os valores dos ângulos de ligação dos homodímeros não lineares aqui tratados. Pode-se observar a boa concordância dos valores encontrados em comparação com os valores experimentais disponíveis na literatura.

A Tabela 16 trata do momento de dipolo molecular dos homodímeros, comparando os valores advindos diretamente dos cálculos CCSD/cc-pVQZ-mod, os obtidos com os multipolos QTAIM e os dados experimentais, quando disponíveis. Observa-se que os valores dados por QTAIM estão em bom acordo com aqueles de referência. O maior desvio ocorre para o dímero de HF (0,11 D). Já, na comparação dos valores calculados com os dados experimentais, nota-se que os primeiros geralmente estão superestimados.

Tabela 16 - Dipolos moleculares para os homodímeros estudados, dados em Debye.

Dímeros	CCSD/cc-pVQZ-mod	QTAIM	Experimental
H ₂ O-H ₂ O	2,62	2,59	2,60 ^a
HF-HF	3,28	3,39	2,99 ^b
HCl-HCl	1,79	1,81	1,50 ^c
NH ₃ -NH ₃	2,29	2,30	
HCN-HCN	6,83	6,81	6,55 ^d
HNC-HNC	7,29	7,37	

^a Referência [48], ^b Referência [49], ^c Referência [50] e ^d Referência [51].

A Tabela 17 nos mostra as frequências harmônicas de vibração para os homodímeros, juntamente com os dados experimentais disponíveis. Além disto, a Tabela 18 apresenta as intensidades fundamentais de infravermelho calculadas diretamente com CCSD/cc-pVQZ-mod, com CCFDF/QTAIM e os dados experimentais disponíveis.

Tabela 17 - Comparação das frequências harmônicas de vibração (cm⁻¹) para os homodímeros estudados.

Dímeros	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	Exp.	Exp.
H ₂ O-H ₂ O	Estir. Assim. do OH (aceptor)	3978	3899 ^a	3714 ^b
	Estir. Assim do OH (doador)	3962	3881 ^a	3698 ^b
	Estir. Sim. do OH (aceptor)	3877	3797 ^a	3626 ^b
	Estir. Sim. do OH (doador)	3821	3718 ^a	3548 ^b
	Deform. Ang. HOH (doador)	1697	1669 ^a	1648 ^b
	Deform. Ang. HOH (aceptor)	1673	1653 ^a	1600 ^b

	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	Exp.	Exp.
	Deform. no plano da lig. de hidrogênio	352		320 ^b
	Estir. Sim. dos monômeros	177		243 ^b
	Estir. Assim. dos monômeros	144		155 ^b
	Torção no plano das ligações OH	135		
	Torção fora do plano das ligações OH	126		
HF-HF	Estir. da lig. de hidrogênio	159	125/128 ^c	
	Deform. Ang. no plano	213	394 ^c	
	Deform. Ang. fora do plano	461	400 ^c	
	Deform. Ang. no plano	563		
	Estir. da lig. HF (doador)	4103	3868 ^c	
	Estir. da lig. HF (aceptor)	4164	3931 ^c	
HCl-HCl	Estir. da lig. de hidrogênio	62	60 ^d	
	Deform. Ang. no plano	94		
	Deform. Ang. fora do plano	196	160 ^e	
	Deform. Ang. no plano	286		
	Estir. da lig. HCl (doador)	2989	2857 ^f	
	Estir. da lig. HCl (aceptor)	3012	2880 ^f	
NH ₃ -NH ₃	Deform. Ang. no plano da lig. de hidrogênio	69		
	Deform. Ang. fora no plano da lig. de hidrogênio	117		
	Estir. da lig. de hidrogênio	137		
	Deform. Ang. HNH fora do plano	251		
	Deform. Ang. HNH fora do plano	352		
	Deformação angular fora do plano (aceptor)	1103		
	Deform. Ang. fora do plano (doador)	1119		
	Deform. Ang. HNH (aceptor)	1692		
	Deform. Ang. dos monômeros	1697		
	Deform. Ang. HNH (doador)	1726		
	Estir. Sim. NH (doador)	3491		
	Estir. Sim. NH (aceptor)	3511		
	Estir. Assim. NH (doador)	3610		
	Estir. Assim. de duas lig. NH (doador)	3631		
	Estir. Assim. NH (aceptor)	3636		
HCN-HCN	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	50		
	Estir. no plano da lig. entre monômeros	116	119 ^g	
	Deform. Ang. dos monômeros	138		
	Deform. Ang. HCN (aceptor)	761	734 ^g	
	Deform. Ang. HCN (doador)	835		
	Estir. da lig. NC (doador)	2180	2092 ^g	

	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	Exp.	Exp.
	Estir. da lig. NC (acceptor)	2199	2113 ^g	
	Estir. da lig. HC (doador)	3394	3202 ^g	
	Estir. da lig. HC (acceptor)	3462	3311 ^h	
HNC-HNC	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	73		
	Estir. da lig. entre monômeros	144		
	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	165		
	Deform. Ang. HNH fora no plano (acceptor)	500		
	Deform. Ang. HNH fora no plano (doador)	720		
	Estir. da lig. CN (doador)	2114		
	Estir. da lig. CN (acceptor)	2153		
	Estir. da lig. HN (doador)	3616		
	Estir. da lig. HN (acceptor)	3840		

^a Referência [52], ^b Referência [53], ^c Referência [54], ^d Referência [55], ^e Referência [56], ^f Referência [57], ^g Referência [58] e ^h Referência [59].

Podemos observar que os valores calculados via CCFDF/QTAIM estão em bom acordo com os dados calculados diretamente com o conjunto método/função de base escolhido. Os maiores desvios ocorreram para os dímeros das moléculas de água, de ácido fluorídrico e de HNC, sendo que erros significativos também são detectados em tais monômeros. Em relação aos dados experimentais, os valores calculados via CCFDF/QTAIM estão superestimados na grande maioria dos modos vibracionais, exceto para um modo vibracional da molécula de água.

Além disto, observa-se um aumento bastante pronunciado nas intensidades de estiramento das ligações X-H quando a comparação é feita entre as bandas do dímero associadas ao monômero doador de ligação de hidrogênio em relação às mesmas bandas para os monômeros isolados (Tabela 11). Por exemplo, os dados CCSD/cc-pVQZ-mod fornecem que o estiramento F-H do monômero doador no dímero tem intensidade de 421 km mol⁻¹, sendo que para o HF isolado o valor é de somente 108 km mol⁻¹, ou seja, um aumento de 4 vezes por conta da dimerização.

Tabela 18 - Intensidades fundamentais de infravermelho (km mol^{-1}) calculadas com CCSD/cc-pVQZ-mod, valores advindos do modelo CCFDF/QTAIM e dados experimentais disponíveis para homodímeros.

Dímeros	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	CCFDF/QTAIM	Experimental
$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	Estir. Assim. do OH (acceptor)	75	59	44 ^a
	Estir. Assim do OH (doador)	97	81	96 ^a
	Estir. Sim. do OH (acceptor)	9,8	5,4	4,5 ^a
	Estir. Sim. do OH (doador)	224	202	144 ^a
	Deform. Ang. HOH (doador)	46	49	
	Deform. Ang. HOH (acceptor)	85	90	
	Deform. no plano da lig. de hidrogênio	114	121	
	Estir. Sim. dos monômeros	61	66	
	Estir. Assim. dos monômeros	78	82	
	Torção no plano das ligações OH	208	221	135 ^b
	Torção fora do plano das ligações OH	172	181	
	Estir. Assim. do OH (acceptor)	1	1	
HF-HF	Estir. da lig. de hidrogênio	15	17	
	Deform. Ang. no plano	150	163	
	Deform. Ang. fora do plano	191	208	
	Deform. Ang. no plano	162	176	
	Estir. da lig. HF (doador)	421	368	
	Estir. da lig. HF (acceptor)	122	93	88 ± 2 ^c
HCl-HCl	Estir. da lig. de hidrogênio	4	4	
	Deform. Ang. no plano	47	48	
	Deform. Ang. fora do plano	31	32	
	Deform. Ang. no plano	14	15	
	Estir. da lig. HCl (doador)	169	166	
	Estir. da lig. HCl (acceptor)	47	48	
NH_3-NH_3	Deform. Ang. no plano da lig. de hidrogênio	70	74	
	Deform. Ang. fora no plano da lig. de hidrogênio	40	41	
	Estir. da lig. de hidrogênio	24	26	
	Deform. Ang. HNH fora do plano	49	50	
	Deform. Ang. HNH fora do plano	47	47	
	Deformação angular fora do plano (acceptor)	158	163	
	Deform. Ang. fora do plano (doador)	114	116	
	Deform. Ang. HNH (acceptor)	23	24	
	Deform. Ang. dos monômeros	11	12	
	Deform. Ang. HNH (doador)	4	5	
	Estir. Sim. NH (doador)	47	46	
	Estir. Sim. NH (acceptor)	2	2	
	Estir. Assim. NH (doador)	51	47	

	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	CFCFD/QTAIM	Experimental
	Estir. Assim. de duas lig. NH (doador)	0	0	
	Estir. Assim. NH (acceptor)	5	4	
HCN-HCN	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	5	5	
	Estir. no plano da lig. entre monômeros	2	2	
	Deform. Ang. dos monômeros	48	48	
	Deform. Ang. HCN (acceptor)	31	31	
	Deform. Ang. HCN (doador)	34	34	
	Estir. da lig. NC (doador)	17	17	
	Estir. da lig. NC (acceptor)	7	7	
	Estir. da lig. HC (doador)	312	315	
	Estir. da lig. HC (acceptor)	67	69	59 ^d
HNC-HNC	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	2	2	
	Estir. da lig. entre monômeros	3	4	
	Deform. Ang. fora do plano dos monômeros	24	24	
	Deform. Ang. HNH fora no plano (acceptor)	127	134	
	Deform. Ang. HNH fora no plano (doador)	114	119	
	Estir. da lig. CN (doador)	7	7	
	Estir. da lig. CN (acceptor)	53	52	
	Estir. da lig. HN (doador)	1173	1135	
	Estir. da lig. HN (acceptor)	287	275	

^a Referência [60], ^b Referência [61], ^c Referência [62], ^d Referência [63]

A Tabela 19 relata as contribuições (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) para o componente diagonal do tensor polar em relação ao eixo molecular, p_{zz} , dos homodímeros estudados. Percebe-se nesta tabela que há uma clara correlação negativa entre as contribuições de fluxo de carga e de fluxo de dipolo para tal elemento, que já foi discutida nesse trabalho.

A contribuição que mais se altera para o elemento p_{zz} do átomo de hidrogênio H(3) dos dímeros de HCN e HNC em relação aos respectivos monômeros isolados é a de fluxo de carga. Como o estiramento da ligação X-H do monômero doador pode ser representada, simplificada e em primeira análise, por um movimento isolado deste átomo de hidrogênio nos dímeros aqui discutidos, pode-se afirmar que o aumento do fluxo de carga é a principal razão para o fortalecimento de intensidade do estiramento X-H do doador por conta da dimerização, conforme discutido nesta seção.

Tabela 19 - Componente p_{zz} da matriz do tensor polar e suas contribuições CCFDF/QTAIM para os homodímeros lineares estudados (e).

Dímeros	Átomo	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
HCN-HCN	C(1)	0,983	-3,694	2,336	-0,375
	N(2)	-1,243	2,993	-1,784	-0,034
	H(3)	0,247	0,951	-0,637	0,561
	N(4)	-1,241	2,821	-1,703	-0,123
	C(5)	1,042	-3,759	2,380	-0,337
	H(6)	0,208	0,674	-0,597	0,285
HNC-HNC	N(1)	-1,615	1,099	-0,967	-1,483
	C(2)	0,999	-1,418	1,119	0,700
	H(3)	0,585	0,605	-0,217	0,973
	C(4)	1,019	-1,549	1,116	0,586
	N(5)	-1,557	1,116	-0,841	-1,282
	H(6)	0,565	0,113	-0,218	0,460

4.2.3 Cálculo para os heterodímeros

Nossos próximos cálculos se referem aos heterodímeros (HF-HCN, HCl-HF e HF-H₂O) formados pelos monômeros já investigados. A Figura 19 apresenta as estruturas otimizadas dos heterodímeros aqui tratados.

Figura 19 - Estrutura otimizadas dos heterodímeros estudados.

A Tabela 20 nos mostra as distâncias e ângulos de ligação encontrados para os heterodímeros em comparação com os valores experimentais.

Percebe-se que os valores calculados estão de bom acordo com aqueles advindos de medidas experimentais para todos os casos aqui estudados.

Tabela 20 - Valores das distâncias (Å) e dos ângulos (°) de ligação dos heterodímeros estudados.

Mol.									
HF-HCN	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(25)}$	$r_{(42)}$	$r_{(45)}$			
		1,146	1,065	1,8826	2,806	0,923			
	Experimental	1,153 ^c	1,066 ^c		2,796 ^a	0,917 ^b			
HCl-HF	CCSD/cc-pVQZ-mod		$r_{(13)}$	$r_{(23)}$	$r_{(24)}$	$r_{(12)}$	$a_{(324)}$	$a_{(132)}$	$a_{(421)}$
			1,2747	2,0963	0,9147	3,36	120,2057	170,8549	117
	Experimental ^a					3,37			130
HF-H ₂ O	CCSD/cc-pVQZ-mod	$r_{(12)}$	$r_{(13)}$	$r_{(15)}$	$r_{(14)}$	$r_{(45)}$	$a_{(213)}$	$a_{(215)}$	$a_{(315)}$
		0,9543	0,9543	1,7406	2,65	0,9255	106,2619	126,98	126,7581
	Experimental				2,69 ^a	0,9512 ^d			

^a Referência [3], ^b Referência [64], ^c Referência [65] e ^d Referência [66].

Nossa próxima investigação (Tabela 21) trata dos dipolos moleculares calculados com QTAIM, advindos diretamente do cálculo CCSD/cc-pVQZ-mod e dos valores experimentais. Nota-se que os dipolos moleculares dados por QTAIM mostram uma concordância satisfatória com os valores calculados diretamente com método/função de base, com erros da ordem de 0,1 D nos três casos. Já, se compararmos com os dados experimentais, os resultados calculados estão superestimados.

Tabela 21 - Dipolos moleculares para os heterodímeros estudados, dados em Debye.

Molécula	CCSD/cc-pVQZ-mod	QTAIM	Experimental
HF-HCN	5,76	5,85	5,61 ^a
HCl-HF	2,80	2,88	2,41 ^b
HF-H ₂ O	4,50	4,63	4,07 ^c

^a Referência [67], ^b Referência [68] e ^c Referência [69].

Nossa próxima tabela, 22, trata das frequências harmônicas de vibração para os heterodímeros. Podemos observar que os valores calculados concordam com os dados experimentais e as discrepâncias observadas são,

em parte, resultado das anarmonicidades, as quais não são levadas em consideração nos cálculos teóricos.

Tabela 22 - Comparação das frequências harmônicas de vibração (cm^{-1}) para os heterodímeros estudados.

Dímeros	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	Experimental
HF-HCN	Estir.fora do plano das lig. dos monômeros	84	91 ^d / 70 ^c
	Estir. das lig. dos monômeros	179	168 ^a
	Deform. Ang. fora do plano da lig. HF	612	555 ^c
	Deform. Ang. no plano da lig. CH (acceptor)	757	
	Deform. Ang. fora do plano da lig. CH (acceptor)	764	
	Estir. do CN (acceptor)	2212	
	Estir. da lig. CH (acceptor)	3466	
	Estir. da lig. HF (doador)	3993	3961 ^b
HCl-HF	Estir. dos monômeros	96	
	Deform. Ang. no planos dos monômeros	139	
	Deform. Ang. fora do plano da lig. HCl	265	
	Deform. Ang. no plano da lig. HCl	337	
	Estir. da lig. HCl (doador)	3009	
	Estir. da lig. HF (acceptor)	4189	
HF-H ₂ O	Deform. Ang. da lig. dos monômeros	195	176 ^e
	Estir. da lig. dos monômeros	227	354 ^c
	Deform. Ang. da lig. HF fora do plano (doador)	616	666 ^c
	Deform. Ang. da lig. HF (doador)	763	
	Deform. Ang. da lig. HOH (acceptor)	1670	
	Estir. Sim. da lig. OH (acceptor)	3897	
	Estir. Sim. da lig. HF (doador)	3943	
	Estir. Assim. da lig. OH (acceptor)	4002	

^a Referência [70], ^b Referência [59], ^c Referência [71], ^d Referência [72] e ^e Referência [73].

A Tabela 23 trata das intensidades fundamentais de infravermelho calculadas via CCFDF/QTAIM e aquelas obtidas diretamente da combinação método/função de base selecionada nesta dissertação. Observa-se que os valores tem uma boa concordância em todas as moléculas. Infelizmente, para esse grupo de moléculas não temos disponíveis os dados experimentais das intensidades. Porém, podemos prever que os valores experimentais devem ser um pouco menores que os calculados tomando como base resultados para os demais sistemas. Mais uma vez, nota-se um grande aumento de intensidade por conta da dimerização dos modos de estiramento de ligações X-H dos monômeros doadores de ligação de hidrogênio. Por exemplo, os cálculos

CCSD/cc-pVQZ-mod mostram que o estiramento da ligação F-H nos heterodímeros de ácido fluorídrico com água e HCN tem intensidades maiores que 700 km mol^{-1} , a qual é de apenas 108 km mol^{-1} para o HF isolado.

Tabela 23 - Intensidades fundamentais de infravermelho (km mol^{-1}) calculadas com CCSD/cc-pVQZ-mod e valores advindos do modelo CCFDF/QTAIM dos heterodímeros estudados.

Dímeros	Modos vibracionais	CCSD/cc-pVQZ-mod	CCFDF/QTAIM
HF-HCN	Estir. fora do plano das lig. dos monômeros	12	11
	Estir. das lig. dos monômeros	4	5
	Deform. Ang. fora do plano da lig. HF	122	135
	Deform. Ang. no plano da lig. CH (acceptor)	43	44
	Deform. Ang. fora do plano da lig. CH (acceptor)	35	36
	Estir. da lig. CN (acceptor)	7	7
	Estir. da lig. CH (acceptor)	86	89
	Estir. da lig. HF (doador)	764	802
HCl-HF	Estir. dos monômeros	8	9
	Deform. Ang. no planos dos monômeros	117	126
	Deform. Ang. fora do plano da ligação HCl	57	59
	Deform. Ang. no plano da ligação HCl	82	87
	Estir. da ligação HCl (doador)	181	180
	Estir. da lig. HF (acceptor)	143	109
HF-H ₂ O	Deform. Ang. da lig. dos monômeros	21	21
	Estir. da lig. dos monômeros	4	4
	Deform. Ang. da lig. HF fora do plano (doador)	114	125
	Deform. Ang. da lig. HF (doador)	164	178
	Deform. Ang. da lig. HOH (acceptor)	64	69
	Estir. Sim. da lig. OH (acceptor)	56	43
	Estir. Sim. da lig. HF (doador)	702	635
	Estir. Assim. da lig. OH (acceptor)	99	80

A Tabela 24 retrata as contribuições (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) do elemento p_{zz} da matriz do tensor polar para o único heterodímero linear. Podemos observar novamente correlações negativas entre as quantidades de fluxo de carga e fluxo de dipolo atômico. Além disto, observa-se que o fluxo de carga no átomo H(5) do dímero HF-HCN sofre uma grande variação por conta da dimerização em relação ao valor do HF isolado, o que

explica o grande aumento de intensidade comentado nesta seção para a banda F-H no dímero com HCN.

Tabela 24 - Componente p_{zz} da matriz do tensor polar e suas contribuições CCFDF/QTAIM (e) do heterodímero linear estudado.

Dímero	Átomo	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
HF-HCN	C(1)	1,058	-3,620	2,269	-0,293
	N(2)	-1,248	2,713	-1,664	-0,199
	H(3)	0,214	0,665	-0,588	0,291
	F(4)	-0,801	0,393	-0,22	-0,628
	H(5)	0,774	-0,063	0,191	0,902

4.3 Alterações nas propriedades moleculares na formação dos dímeros

Nesta seção trataremos das alterações das distâncias de ligação, cargas e componentes do tensor polar quando da formação dos dímeros. Na tabela 25 estão as variações das distâncias de ligação dos dímeros, em relação aos monômeros aceptores e doadores que formam os mesmos. Podemos observar que as distâncias das ligações X-H do monômero doador, envolvidas nas ligações de hidrogênio, aumentam durante a dimerização. Uma outra característica importante é que em quase todos os casos, exceto HF-H₂O, a distância de ligação H-X do monômero aceitor aumenta ou fica inalterada (caso dímero da amônia) neste processo.

Por sua vez, a tabela 26 nos mostra as mudanças observadas nas cargas atômicas QTAIM e CHELPG no processo de dimerização. Pode-se notar uma tendência (evidenciada em vermelho) na qual há uma migração pequena de carga eletrônica dos monômeros aceptores para os monômeros doadores de ligação de hidrogênio em todos os casos estudados e para os dois formalismos.

Outra característica é que os valores, em módulo, das cargas QTAIM são geralmente maiores que os das cargas CHELPG, mas o inverso é quase sempre observado para a quantidade de carga transferida entre os monômeros na formação do dímero (exceto para o dímero HF-H₂O).

Tabela 25 - Variações das distâncias de ligação na formação dos dímeros investigados.

Dímero		Δr_e (Å) ^a
H ₂ O-H ₂ O	OH aceptor - OH monômero	0,0009
	O (5)H (4) doador - OH monômero	0,0052
	O (5)H (6) doador - OH monômero	-0,0008
HF-HF	H (2)F (1) dímero doador -HF monômero	0,005
	H (4)F (3) dímero aceptor -HF monômero	0,003
HCl-HCl	H (2)Cl (1) dímero aceptor -HCl monômero	0,0017
	H (4)Cl (3) dímero doador -HCl monômero	0,0031
NH ₃ -NH ₃	N (1)H (4) dímero doador - NH ₃ monômero	0,003
	NH ₃ dímero aceptor - NH ₃ monômero	0,000
HCN-HCN	HCN dímero doador -HCN monômero	CH 0,0058 / CN 0,0005
	HCN dímero aceptor -HCN monômero	CH 0,0008 / CN -0,0016
HNC-HNC	HNC dímero doador - HNC monômero	HN 0,013 / NC -0,001
	HNC dímero aceptor -HNC monômero	HN 0,0013 / NC -0,0005
HF-HCN	HF doador dímero - HF monômero	0,009
	HCN aceptor dímero - HCN monômero	CH 0,0009 / CN -0,0031
HCl-HF	HCl doador dímero - HCl monômero	0,0017
	HF aceptor dímero - HF monômero	0,0010
HF-H ₂ O	HF doador dímero - HF monômero	0,0406
	H ₂ O dímero aceptor - H ₂ O monômero	-0,0006

^a Refere-se às variações das distâncias de ligação.

Desta forma, CHELPG costuma prever uma transferência de carga eletrônica muito mais significativa entre monômeros do que aquela dada por QTAIM (os valores dados por CHELPG podem atingir 0,41 e para o homodímero de HNC, enquanto a maior migração de carga segundo QTAIM é de 0,06 e para o mesmo caso).

Tabela 26 - Cargas atômicas e suas variações (e) na formação dos dímeros para os formalismos QTAIM e CHELPG.

Dímero	Átomo	QTAIM	CHELPG
H ₂ O-H ₂ O	O (1)	-1,188	-0,725
	H (2)	0,602	0,377
	H (3)	0,602	0,377
	H (4)	0,627	0,373
	O (5)	-1,222	-0,773
	H (6)	0,579	0,370
H ₂ O doador - H ₂ O aceptor	[O (5)+H (4)+H (6)]-[O (1)+H (2)+H (3)]	-0,032	-0,059

	ÁTOMO	QTAIM	CHELPG
HF-HF	F (1)	-0,785	-0,419
	H (2)	0,773	0,370
	F (3)	-0,759	-0,377
	H (4)	0,770	0,426
HF doador - HF aceptor	[F (1)+H (2)] - [F (3)+H (4)]	-0,023	-0,098
HCl-HCl	Cl (1)	-0,256	-0,154
	H (2)	0,267	0,198
	Cl (3)	-0,285	-0,199
	H (4)	0,273	0,156
HCl doador - HCl aceptor	[Cl (3)+H (4)]-[Cl (1)+H (2)]	-0,022	-0,086
NH ₃ .NH ₃	N (1)	-1,122	-0,884
	H (2)	0,349	0,284
	H (3)	0,349	0,285
	H (4)	0,408	0,265
	N (5)	-1,092	-0,737
	H (6)	0,369	0,274
	H (7)	0,367	0,238
	H (8)	0,369	0,274
NH ₃ doador - NH ₃ aceptor	[N (1)+H (2)+H (3)+H (4)]-[N (5)+H (6)+H (7)+H (8)]	-0,029	-0,100
HCN-HCN	C (1)	0,983	0,261
	N (2)	-1,243	-0,422
	H (3)	0,247	0,103
	N (4)	-1,241	-0,281
	C (5)	1,042	0,119
	H (6)	0,208	0,220
HCN doador - HCN aceptor	[C (1)+N (2)+H (3)]-[N (5)+C (4)+H (6)]	-0,022	-0,115
HNC-HNC	N (1)	-1,615	0,308
	C(2)	0,999	-0,394
	H (3)	0,585	-0,117
	C (4)	1,019	0,170
	N (5)	-1,557	-0,395
	H (6)	0,565	0,428
HNC doador - HNC aceptor	[N (1)+C (2)+H (3)]-[N (5)+C (4)+H (6)]	-0,059	-0,406
HF-HCN	C (1)	1,058	0,101
	N (2)	-1,248	-0,231
	H (3)	0,214	0,233
	F(4)	-0,801	-0,417

	ÁTOMO	QTAIM	CHELPG
	H (5)	0,774	0,314
HF doador - HCN aceptor	[H (5)+F (4)]-[H (3)+N (2)+C (1)]	-0,051	-0,206
HCl-HF	Cl (1)	-0,308	-0,210
	F (2)	-0,764	-0,373
	H (3)	0,304	0,172
	H (4)	0,767	0,410
HCl doador -HF aceptor	[H (3)+Cl (1)]-[F (2)+H (4)]	-0,007	-0,075
HF-H ₂ O	O (1)	-1,206	-0,857
	H (2)	0,615	0,432
	H (3)	0,615	0,431
	F (4)	-0,806	-0,486
	H (5)	0,782	0,480
HF doador - H ₂ O aceptor	[F (4)+H (5)]-[O (1)+H (2)+H(3)]	-0,048	-0,010

Por sua vez, a Tabela 27 mostra as variações nas contribuições (carga, fluxo de carga e fluxo de dipolo) do elemento p_{zz} da matriz do tensor polar para os dímeros lineares. A característica principal que pode ser retirada dessa tabela é a contribuição que mais se altera, em números absolutos, quando ocorre a dimerização. No caso destes dímeros lineares, a contribuição mais afetada é, em geral, a de fluxo de carga.

Nossa próxima investigação versa sobre a energia de dimerização (Tabela 28). A energia de dimerização é a diferença entre a energia dos dímeros e a soma das energias dos monômeros constituintes. Essa quantidade nos dá uma referência de quão forte é a ligação intermolecular presente nos dímeros formados. Os valores foram corrigidos pelo erro de superposição de base, que estão entre parênteses. Esses erros estão associados ao uso de bases pequenas em cálculos moleculares, pois quanto maior o tamanho da base, menor o erro observado ^[74]. Podemos observar que os valores dessas energias estão dentro de uma faixa que varia de -1,45 a -7,79 Kcal.mol⁻¹. Mais uma vez, é possível atestar a qualidade do nível de teoria utilizado comparando os valores obtidos com os experimentais disponíveis.

Tabela 27 - Variações dos componentes p_{zz} da matriz do tensor polar e de suas contribuições CCFDF/QTAIM para os dímeros lineares (e).

Sistemas	Átomo	Carga	Fluxo de carga	Fluxo de dipolo	Total
HCN dímero - HCN monômero	$C_d(1) - C_m(2)$	-0,031	0,038	-0,081	-0,074
	$C_d(5) - C_m(2)$	0,028	-0,027	-0,037	-0,036
	$N_d(2) - N_m(1)$	-0,036	-0,073	0,026	-0,083
	$N_d(4) - N_m(1)$	-0,034	-0,245	0,107	-0,172
	$H_d(3) - H_m(3)$	0,056	0,285	-0,031	0,310
	$H_d(6) - H_m(3)$	0,017	0,008	0,009	0,034
HNC dímero - HNC monômero	$N_d(1) - N_m(1)$	-0,033	-0,192	-0,088	-0,313
	$N_d(5) - N_m(1)$	0,025	-0,175	0,038	-0,112
	$C_d(2) - C_m(2)$	-0,030	-0,043	0,018	-0,055
	$C_d(4) - C_m(2)$	-0,010	-0,174	0,015	-0,169
	$H_d(3) - H_m(3)$	0,034	0,522	0,003	0,559
	$H_d(6) - H_m(3)$	0,014	0,030	0,002	0,046
HF-HCN dímero - HF monômero	$F_d(4) - F_m(1)$	-0,048	-0,299	-0,004	-0,351
	$H_d(5) - H_m(2)$	0,021	0,629	-0,025	0,625
HF-HCN dímero - HCN monômero	$C_d(1) - C_m(2)$	0,044	0,112	-0,148	0,008
	$N_d(2) - N_m(1)$	-0,041	-0,353	0,146	-0,248
	$H_d(3) - H_m(3)$	0,023	-0,001	0,018	0,040

As próximas duas Figuras, 20 e 21, ilustram as relações entre as energias de dimerização e algumas propriedades moleculares. A primeira delas (Figura 20) descreve uma relação entre a energia de dimerização e o momento de dipolo molecular, sendo que o aumento do momento de dipolo costuma estar associado com uma redução na energia de dimerização, ou seja, uma estabilização. Os dímeros que não se seguem esse comportamento são os que apresentam monômeros de HCN ou HNC em sua composição.

Tabela 28 – Energias totais e de dimerização das moléculas e dímeros estudados calculadas com CCSD/cc-pVQZ-mod.

Dímeros	Energias totais (Hartree)		Energias de dimerização (Kcal.mol ⁻¹)	
	Monômeros	Dímeros	CCSD/cc-pVQZ-mod	Experimental
H ₂ O-H ₂ O	-76,3445526	-152,6971913	-4,49 (0,63)	-5,44 ± 0,7 ^a
HF-HF	-100,3576307	-200,7226430	-4,16 (0,47)	-4,63 ± 0,17 ^b
HCl-HCl	-460,3427785	-920,6880749	-1,45 (0,13)	-2,30 ^c
NH ₃ -NH ₃	-56,4797075	-112,9642876	-2,62 (0,44)	-3,60 ^d
HCN-HCN	-93,2751472	-186,5576545	-4,43 (0,19)	-4,50 ^e
HNC-HNC	-93,2518735	-186,5147079	-6,63 (0,25)	
HF-H ₂ O	-176,7021833	-176,7156004	-7,79 (0,63)	
HCl-HF	-560,7008578	-560,707148	-3,63 (0,32)	
HF-HCN	-193,6327779	-193,6441751	-6,69 (0,46)	-7,10 ^f

^a Referência [75], ^b Referência [62], ^c Referência [76], ^d Referência [77], ^e Referência [78] e

^f Referência [79].

Figura 20 - Momento de dipolo versus energia de dimerização.

Além do mais, a figura 21 trata da relação entre distância H...Y (distância que caracteriza a ligação intermolecular) e energia de dimerização. Podemos observar que, quanto mais forte a ligação intermolecular (energia de dimerização mais negativa), menor é a distância H..Y que caracteriza a ligação

intermolecular. Isto quer dizer que em dímeros nos quais a ligação intermolecular é mais forte, os monômeros ficam mais próximos.

Figura 21 - Distância de ligação intermolecular (H...Y) versus energia de dimerização.

5 Conclusões

Assim como fizemos para a apresentação dos resultados e discussões, dividiremos as conclusões em dois blocos distintos: interações entre partícula carregada e molécula e interações entre pares de moléculas para formação de dímeros.

5.1 Interações entre molécula e partícula carregada

Na grande maioria dos casos os multipolos QTAIM, truncados até a contribuição de quadrupolos atômicos, se saíram melhor nas descrições dos potenciais eletrostáticos durante a aproximação de uma partícula carregada (próton) do que as cargas CHELPG.

A aproximação do próton causa variações significativas nos multipolos atômicos, principalmente nas moléculas diatômicas, sendo que tais mudanças podem ser extremamente drásticas em alguns casos.

A polarização induzida na presença do próton é muito importante na descrição dos potenciais eletrostáticos. Porém, apesar de se obter uma relação linear entre essa polarização induzida em relação à distância elevada à uma certa potência, r^{-4} , na maioria dos casos não foi possível relacionar os valores encontrados de polarizabilidade (segundo equações que tratam a interação íon – dipolo induzido) com os tabelados para átomos isolados ou obtidos para moléculas, pois esses valores determinados aqui por regressão dependem de como a aproximação próton – molécula ocorre, ou seja, estão associados fortemente com a interação entre o próton e uma região muito específica da molécula.

5.2 Interações entre moléculas para a formação de dímeros

O nível de teoria (CCSD/cc-pVQZ-mod) escolhido foi eficaz para a reprodução de diversas propriedades de monômeros e dímeros, que apresentam ligações de hidrogênio. Os valores de distâncias de ligação e

frequências harmônicas de vibração obtiveram boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

O modelo carga - fluxo de carga - fluxo de dipolo foi eficiente no cálculo das intensidades fundamentais de infravermelho. Além disto, foram observadas correlações entre as contribuições CCFDF/QTAIM aos componentes dos tensores polares, onde a mais bem conhecida e estudada é a correlação entre o fluxo de carga e o fluxo de dipolo. Por sua vez, a contribuição do fluxo de carga é geralmente a mais afetada durante a dimerização por causa da ligação de hidrogênio formada em sistemas lineares. Outra característica importante é que, na aproximação dos monômeros para a formação dos dímeros, há uma transferência pequena de carga eletrônica do monômero aceptor para o monômero doador. Nesse processo, a ligação H-X do monômero doador se distende.

As energias de dimerização encontradas estão em bom acordo com os dados experimentais disponíveis. Existem relações entre essas energias com os momentos de dipolo e as distâncias que caracterizam essas ligações intermoleculares nos dímeros. Quando menor a energia de dimerização (mais negativa), mais forte é a ligação de hidrogênio, resultando em valores de momento de dipolo maiores e distâncias de ligação intermoleculares menores.

Referências Bibliográficas

- [1] MULLIKEN, R.S. Eletronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 1833-1840, 1955.
- [2] MULLIKEN, R.S. Criteria for construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and significance of LCAO-MO population analysis. **Journal of Chemical Physics**, v. 36, p. 3428, 1962.
- [3] HEHRE, W. J.; RADOM, L.; SCHLEYER, P.; POPLE, J. A. **Ab Initio Molecular Orbital Theory**. Nova York: Wiley 1989. 576 p.
- [4] BRENEMAN, C.M.; WIBERG, KB. Determing atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials - The Need for high sampling density in formamide conformational-analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, p. 361-373, 1990.
- [5] CIOŚŁOWSKI, J. A new population analysis based on atomic polar tensors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 111, p. 8333-8336, 1989.
- [6] BADER, RFW. Atoms in molecules. **Accounts of chemical research**, v. 18, p. 9-15, 1985.
- [7] BADER, RFW. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Oxford: Claredon Press, 1990. 458 p.
- [8] HAIDUKE, R.L.A.; BRUNS, R.E An atomic charge-charge flux-dipole flux atom-in-molecule decomposition for molecular dipole-moment derivatives and infrared intensities. **Journal of Chemical Physics A**, v. 109, p. 2680-2688, 2005.
- [9] DA SILVA, J.V.; HAIDUKE R.L.A.; BRUNS, R.E. QTAIM charge-charge flux-dipole flux models for the infrared intensities of the fluorochoromethanes. **Journal of Chemical Physics A**, v. 110, p. 4839-4845, 2006.
- [10] POPELIER, P.L.A.; JOUBERT, L.; KOSOV, D.S. Convergence of the electrostatic interaction based on topological atoms. **Journal of Physical Chemistry A**, v.105, p. 8254-8261, 2001.
- [11] RODRIGUES, E.F.F.; DE SA, E.L.; HAIDUKE, R.L.A. Electrostatic properties of small molecules by means of atomic multipoles from the quantum theory of atoms in molecules. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, p. 2417-2427, 2008.
- [12] ODISHAW, E.U.; CONDON, H. **Handbook of Physics**. Nova York: MC-Graw Hill, 1967. 1500 p.
- [13] SAETHRE, L.J.; SIGGEL, M.R.F.; THOMAS, T.D. Molecular charge-distribution, core-ionization energies, and the point-charge aproximattion. **Journal of American Society**, v. 113, p. 5224-5230, 1991.
- [14] FARIA, S.H.D.M.; DA SILVA, J.V.; HAIDUKE, R.L.A. Quantum Theory of Atoms in Molecules Charge-Charge Flux-Dipole Flux Models for the Infrared Intensities of X₂CY (X=H,F,Cl; Y=O,S) Molecules. **Journal of Physical Chemistry. A**, v. 111, p. 7870-7875, 2007.
- [15] GOMES, T.C.F.; DA SILVA, J.V.; VIDAL, L.N.; VAZQUEZ, M.; BRUNS, R.E. ChelpG and QTAIM atomic charge and dipole models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 121, p. 173-179, 2008.

- [16] DA SILVA, J.V.; OLIVEIRA A.E.; HASE. Y.; BRUNS. Quantum theory Atoms in Molecules Charge-Charge Flux-Dipole Flux Models for the Infrared Intensities of Benzene and Hexafluorobenzene. **Journal of Physical Chemistry. A**, v. 113, p. 7972-7978, 2009.
- [17] DA SILVA, J.V.; VIDAL, L.N.; VAZQUEZ P.A.M.; BRUNS R.E. Coupled cluster and configuration interaction quantum calculations of infrared fundamental intensities. **International Journal of Quantum Chemistry**, v.110, p. 2029-2036, 2010.
- [18] VICHETTI, R.M.; HAIDUKE, R.L.A. The infrared fundamental intensities of some cyanopolynes. **Spectrochimica Acta. Part A-Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 90, p. 1-11, 2012.
- [19] FRISCH, M.J.; TRUCKS, G.W.; SCHLEGEL, H.B.; SCUSERIA, G.E.; ROBB, M.A.; CHEESEMAN, J.R.; MONTGOMERY J.A.; VREVEN, T.; KUDIN, K.N.; BURANT, J.C.; MILLAM J.M.; IVENGAR, S.S.; TOMASI, J.; BARONE, V. MENNUCCI, B.; COSSI, M.; SCALMANI, G.; REGA, N.; PETERSSON, G.A.; NAKATSUJI, H.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K. FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; KLENE, M.; LI, X.; KNOW, J.E.; HRATCHIAN, H.P.; CROSS, J.B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERTS, R.; STRATMANN, R.E.; YAZYEY, O.; AUSTIN, A.J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J.W.; AYALA, P.Y.; MOROKUMA, K.; VOTH, G.A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J.J.; ZAKRZEWSKI, V.G.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A.D.; STRAIN, M.C.; FARKAS, O.; MALICK, D.K.; RABUCK, A.D.; RAGHAVACHARI, K.; FORESMAN, J.B.; ORTIZ, J.V.; CUI, Q.; BABOUL, A.G.; CLIFFORD, S.; CIOŚŁOWSKI, J.; STEFANOV, B.B.; LUI, G. LIASHENKO, A.; PISKORZ, P.; KOMAROMI, I.; MARTIN, R.L.; FOX, D.J.; KEITH, T.; LAHAM, A.L.-M.A.; PENG, C.Y.; NANAYAKKARA, A.; CHALLACOMBE, M.; GILL, P.M.W.; JOHNSON, B.; CHEN, W.; WONG, M.W.; GONZALEZ, C.; POPLE, J.A.; GAUSSIAN 03; REVISION D.02 GAUSSIAN: WALLINGFORD CT 2004.
- [20] McMaster University. **Atoms and Molecules**. Department of Chemistry. Disponível em <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_1.html>. Acesso em 31 outubro 2012.
- [21] McMaster University. **Atoms and Molecules**. Department of Chemistry. Disponível em <http://www.chemistry.mcmaster.ca/aim/aim_3.html>. Acesso em 31 outubro 2012.
- [22] BADER, R.F.W.; Properties of atoms in molecules - Dipole-moment and transferability of properties. **Journal of chemical physics**, v. 87, p. 1142-1152, 1987.
- [23] SIGFRIDSSON, E.; RYDE, U. Comparison of methods for deriving atomic charges from the electrostatic potential and moments. **Journal of Computational Chemistry**, v. 19, p. 377-395, 1998.
- [24] MOMANY, F.A. Determination of partial atomic charges from abinitio molecular electrostatic potentials - application to formamide, methanol, and formic-acid. **Journal of Physical Chemistry**, v.82, p. 592-601, 1978.5
- [25] PERSON, W.B.; NEWTON, J.H.; Dipole moment derivatives and infrared intensities. I. Polar tensors. **Journal of chemical physics**, p. 1040-1049, 1974.

- [26] WILSON, E.B.; DECIUS, J.C.; CROSS, P.C.; **Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra**. Nova York: Mc-Graw Hill, 1955. 388 p.
- [27] OVEREND, J. **In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure**. Nova York:Elsevier 1963. 650 p.
- [28] HAYNES, W.E. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**; Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2011.
- [29] HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. **Inorganic Chemistry -Principles Structure and Reactivity**. Nova York: Harper Collins Collegue Publishers, 1993
- [30] BRATSCH, S.G.; Revised Mulliken electronegativities 1.Calculation and conversion to pauling units. **Journal of Chemical Educations**, v. 65, p. 34-41, 1988.
- [31] SIEGBAHN, K. **ESCA Applied to Free Molecules**. Amsterdam: North-Holland, 1969. 208 p
- [32] JOLLY, W.L.; BOMBEN, K.D.; EYERMANN, C.J. Core-electron binding-energies for gaseous atoms and molecules. **Atomic data and molecular data tables** v. 31, p. 433-493.
- [33] NAKAZATO, D.T.I.; DE SA, E.L.; HAIDUKE, R.L.A. An Atomic Charge Study of Highly Ionic Diatomic Molecular Systems **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 1729-1737, 2010.
- [34] BERRY, S.R.; RICE S.A.R.; ROSS, J. **Physical Chemistry**, Nova York: Oxford University Press, 2000. 1080 p.
- [35] BAK, K.L.; GAUSS, J.; JORGENSEN, J.; OLSEN, J.;HELGATOR, T.; STRANTON, J.F. The accurate determination of molecular equilibrium structures **Journal of Molecular Spectroscopy**, v.114, p. 6548-6556, 2001
- [36] BURKHOLDER, J.B.; SINHA, A.; HAMMER, P.D.; HOWARD, C.J. High-Resolution Fourier transform infrared spectroscopy of the fundamental bands of HNC **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 126, p. 72-77, 1987.
- [37] PINE, A.S.; FRIED, A.; ELKINS, J.W. Spectral intensities in the fundamental bands of HF and HCl. **Journal of Molecular Spectroscopy**, v. 109, p. 30-45, 1985.
- [38] PENNER, S.S. WEBBER,D. Infrared intensity measurements on nitric oxide, hydrogen chloridem and hydrogen bromide. **Journal of Chemical Physics**, v.21, p.649-654, 1953.
- [39] SWANTON, D.J.; BACSKAY, G.B.; HUSH, N.S. The infrared-absorption intensities of the water molecule - A quantum chemical study. **Journal of Chemical Physics**, v.84, p.5715-5727, 1986.
- [40] VON ROSENBERG, C.W.; PRATT, N.H.; BRAY, K.N.C. Absolute H₂O ν_2 -band intensity obtained from reacting H₂ + O₂ mixtures behind shock waves. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radioactive Tranfer**, v.10, p. 1155-1169, 1970.
- [41] KOOPS, T.; VISSER, T.; SMIT, W.M.A. Measurement and interpretation of the absolute infrared intensities of NH₃ and ND₃. **Journal of Molecular Structure**, v.96, p. 3-4, 1983.
- [42] HYDE, G.E.; HORNIG, D.F. The measurement of bond moments and derivatives in HCN and DCN from infrared intensities. **Journal of Chemical Physics**, v.20, p.647-652, 1952.

- [43] ODUTOLA, J.A.; DYKE, T.R. Partially deuterated water dimers - Microwave spectra and structure. **Journal of Chemical Physics**, v.72, p. 5062-5070, 1980.
- [44] HOWARD, B.J.; DYKE, T.R.; KLEMPERER, W. The molecular-beam spectrum and the structure of the hydrogen-fluoride dimer. **Journal of Chemical Physics**, v. 81, p.5417-5425, 1984.
- [45] ELROD, M.J.; SAYKALLY, R.J. Determination of the intermolecular potential-energy surface for (HCl)(2) from vibration-rotation tunneling spectra. **Journal of Chemical Physics**, v.103, p.933-949, 1995.
- [46] TIANHAI, Z.; WEITAO, Y. Structure of Ammonia Dimer Studied by Density Functional Theory. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 49, p. 613-623, 1994.
- [47] HEIKILLA, A.; LUNDELL. Strongly bonded bimolecular complexes between HCN and HNC. **Journal of Physical Chemistry. A** vol. 104, pp. 6637-6643, 2000.
- [48] DYKE, T.R.; MACK, K.M.; MUENTER, J.S. Structure of water dimer from molecular-beam electric resonance spectroscopy. **Journal of Chemical Physics**, v. 66, p.498-510, 1977.
- [49] DYKE, T.R.; HOWARD, B.J.; KLEMPERER, W. Radiofrequency and microwave-spectrum of hydrogen-fluoride dimer - nonrigid molecule. **Journal of Chemical Physics**. v.56, p.2442, 1972.
- [50] IMURA, K.; KASAI, T.; OHYAMA, H.; TAKAHASHI, H.; NAAMAN, R. Experimental determination of the dipole moment of HCl dimer using an electrostatic hexapole field. **Chemical Physics Letters**. v.259, p.356-360, 1996.
- [51] KLAHN, T.; KREBS, P.; Electron and anion mobility in low density hydrogen cyanide gas. II. Evidence for the formation of anionic clusters. **Journal of Chemical Physics**, v.109, p.543-550, 1998.
- [52] FREDIN, L.; NELANDER, B.; RIBBEGARD, G.; IR-Spectrum of water dimer in solid nitrogen 2. Temperature and irradiation effects, **Journal of Chemical Physics**, v. 66, p. 4073-4077, 1977.
- [53] NELANDER, B. Infrared-Spectrum of water-hydrogen sulfide complex, **Journal of Chemical Physics**, v. 69, p. 3870-3871, 1978.
- [54] COLLINS, C.L.; MORIHASHI, K.; YAMAGUSHI, Y. Vibrational frequencies of the HF dimer from coupled-cluster method including all single and double excitations plus perturbative connected triple excitations, **Journal of Chemical Physics**, v. 103, p. 6051-6056, 1995.
- [55] BLAKE, G.A.; BUMGARNER, R.E. Direct measurement of the HCl dimer tunneling and Cl isotope dependence by far-infrared laser sideband spectroscopy of planar supersonic jets. **Journal of Chemical Physics**, v. 91. p. 7300-7301, 1989.
- [56] SCHUDER, M.D.; NESBITT, D.J High-resolution near-infrared spectroscopy of HCl-DCl and DCl-HCl - relative binding-energies, isomer interconversion rates, and mode-specific vibrational predissociation. **Journal of Chemical Physics**, v. 100, p. 7250-7267, 1994.
- [57] OBRIOT, J.; FONDERE, F.; MARTEAU, PH. Pressure effects on the far infrared spectra of dimer, trimers, and aggregates of HCl molecules trapped in Ar and Kr matrices. **Journal of Chemical Physics**, v. 85 , p. 4925-4931 1986.
- [58] PACANSKY, J. Infrared-spectrum of a molecular aggregate - HCN dimer isolated in an argon matrix. **Journal of Physical Chemistry**. v. 81, p. 2240-2243, 1977.
- [59] SUZUKI, I.; PARISEAU, M.A.; OVEREND, J. General quartic force field of

- HCN. **Journal of Chemical Physics**, v. 44, p. 3561, 1966.
- [60] KIRILL, K.P.; YOUNG, M.Y.; VILESOV, A.F. Spectrum and infrared intensities of OH-stretching bands of water dimers, **Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 014301-014307, 2010.
- [61] SLIPCHENKO, M.N.; KUYANOV, K.E.; SARTAKOV, B.G. Infrared intensity in small ammonia and water clusters, **Journal of Chemical Physics**, v. 124, p.241101-01,241101-4, 2006.
- [62] PINE, A.S.; HOWARD, B.J. Hydrogen-bond energies of the HF and HCl dimers from absolute infrared intensities. **Journal of Chemical Physics** v. 84, p. 590-596 1986.
- [63] BISHOP, D.M.; CHEUNG, L.M. Vibrational contributions to molecular dipole polarizabilities **Journal of Physical and Chemical reference data**, v.11, p.119-133, 1982.
- [64] HUBER, K.; HERZBERG, G. **Molecular Spectra and Molecular Structure; IV. Constants of Diatomic Molecules**. Nova York: Van Nostrand, 1979. 716 p.
- [65] DOUGLAS, A.E.; SHARMA, D. Rotation-vibration spectra of diatomic and simple polyatomic molecules with long absorbing paths. 9. The spectra of the HCN and DCN molecules from 2,5 MU to 0,5 MU. **Journal of Chemical Physics**, v. 21, p. 448-458, 1953.
- [66] BULYCHEV, V.P.; GRIGORIEV, I.M.; GROMOVA, E.L.; TOKHADZE K.G. Study of the ν_1 band shape of the $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{DF}$, and $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HCl}$ complexes in the gas phase. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.7, p. 2266-2278, 2005
- [67] LEGON, A.C.; MILLEN, D.J.; ROGERS, S.C. Electric-dipole moment of hydrogen-bonded heterodimer $\text{HCN} \cdots \text{HF}$ - Investigation of conditions leading to inadequacy of 2nd-order and 4th-order perturbation theories of Stark effects for linear-molecules, **Journal of Molecular spectroscopy**, v.70, p.209-215, 1978.
- [68] JANDA, K.C.; STEED, J.M.; NOVICK, S.E.; KLEMPERER, W. Hydrogen bonding: The structure of HF-HCl . **Journal of Chemical Physics**, v.67, p.5162-5172.
- [69] KISIEL, Z.; LEGON, A.C.; MILLEN, D.J. Stark effects in the rotational spectrum of the dimer $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$ and the variation of the electric-dipole moment with excitation of the low-frequency, hydrogen-bond modes, **Journal of Chemical Physics**, v. 78, p. 2910-2914, 1983.
- [70] NESBITT, D.J. High-resolution infrared-spectroscopy of weakly bound molecular-complexes. **Chemical Reviews**, v. 88, p. 843-870, 1988.
- [71] THOMAS, R.K. Hydrogen bonding in gas phase - infrared spectra of complexes of hydrogen fluoride with hydrogen and methyl cyanide, **Proceedings of the royal society of london series A-mathematical and physical sciences**, v. 325, p. 133, 1971.
- [72] LEGON, A.C.; MILLEN, D.J.; ROGERS, S.C. Spectroscopy investigations of hydrogen-bonded interactions in the gas-phase. 1. The determination of the geometry dissociation-energy, potential constants and electric-dipole moment of hydrogen-bonded heterodimer $\text{HCN} \cdots \text{HF}$ from its microwave rotational spectrum, **Proceedings of the royal society of london series A-Mathematical physical and engineering sciences**, v. 370, p.213-237, 1980.
- [73] KISIEL, Z. LEGON, A.C.; MILLEN, D.J. Spectroscopic investigations of

- hydrogen-bonding interactions in the gas-phase. 7. The equilibrium conformation and out-of-plane bending potential-energy of the hydrogen-bonded heterodimer H₂O-HF- determined from its microwave rotational spectrum. **Proceedings of the royal society of london series A-Mathematical physical and engineering sciences**, v.381, p.419-442, 1982.
- [74] SIMON, S.; DURAN, M. DANNENBERG, J.J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers?. **Journal of Chemical Physics**, v.105, p.11024-11031, 1996.
- [75] CURTISS, L.A.; FRURIP, D.J.; BLANDER, M. Studies of molecular association in H₂O and D₂O vapors by measurement of thermal-conductivity. **Journal of Chemical Physics**, v.71, p.2703-2711, 1979.
- [76] MAILLARD, D.; SCHRIVER, A.; PERCHARD, J.P. Study of hydracids trapped in monotomic matrices. 1. Near-infrared spectra and aggregate structure. **Journal of Chemical Physics**, v.71, p.505-516, 1979.
- [77] GIMMESTA. G.G.; GEBBIE, H.A.; PARDOE, G.W.F. Study of dimeric molecules in ammonia vapor by submillimeter wave spectroscopy. **Journal of quantitative spectroscopy & radiative transfer**, v. 12, p. 559, 1972.
- [78] MILLEN, D.J.; Microwave spectroscopy investigations of hydrogen-bonded complexes. **Journal of Molecular Spectroscopy**, vol. 45, p. 1-22, 1978.
- [79] WOFFORD, B.A.; ELIADES, M.E. LIEB, S.G.; BEVAN, J.W. Determination of dissociation energies and thermal functions of hydrogen-bond formation using high resolution FTIR spectroscopy. **Journal of Chemical Physics** , v. 87, p. 5674-5680, 1987.